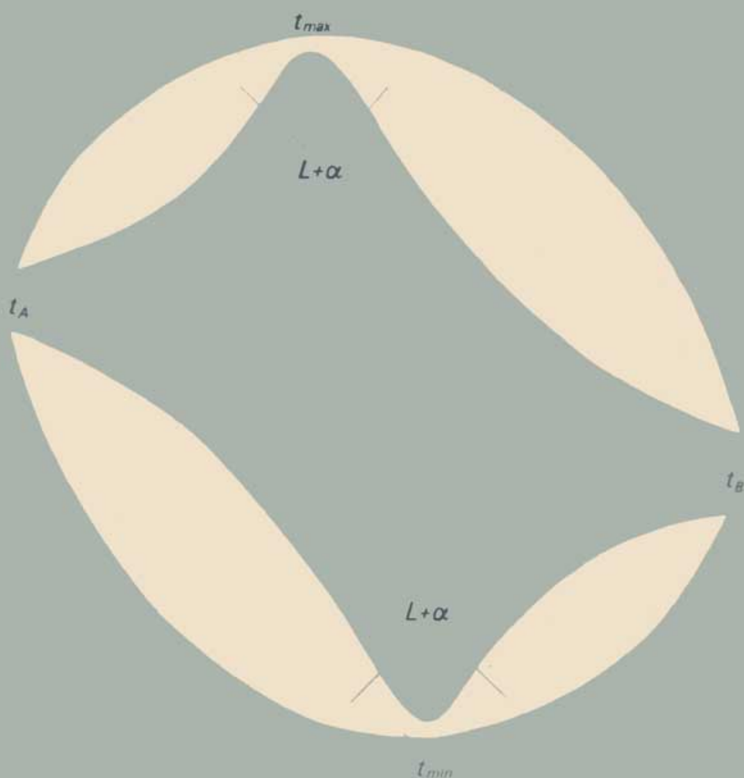
# TERMODINAMICA QUIMICA

A. N. Krestóvnikov, V. N. Vigdoróvich

Editorial Mir · Moscú




ИЗДАТЕЛЬСТВО
МИР

А. Н. КРЕСТОВНИКОВ, В. Н. ВИГДОРОВИЧ

# ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

МОСКВА «МЕТАЛЛУРГИЯ»

# TERMODINAMICA QUIMICA

A. N. Krestóvnikov, V. N. Vigdoróvich

Editorial Mir · Moscú

Traducido del ruso por
Marcos Navarrete Alegría

Impreso en la URSS 1980

На испанском языке

# INDICE



PRIMERA PARTE

## LA TERMODINAMICA Y CONCEPCION DEL EQUILIBRIO QUIMICO

### Capítulo I

### PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINAMICA



### Capítulo II

### SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINAMICA

Capítulo III

FUNCIONES TERMODINAMICAS CARACTERISTICAS



Capítulo IV

TEORIA DEL EQUILIBRIO QUIMICO



Capítulo V

TERCER PRINCIPIO DE LA TERMODINAMICA



Capítulo VI

METODOS DE CALCULOS TERMODINAMICOS APROXIMADOS

SEGUNDA PARTE

# TEORIA DEL EQUILIBRIO ENTRE FASES

## Capítulo VII

### CONCEPTOS Y DEFINICIONES ESENCIALES



## Capítulo VIII

### SISTEMAS MONOCOMPONENTES Y BICOMPONENTES



## Capítulo IX

### SISTEMAS DE TRES COMPONENTES

## Capítulo X

### PRINCIPIOS DE LA TERMODINAMICA GEOMETRICA

# PROLOGO

Los estudiantes de todas las especialidades físico-químicas y metalúrgicas estudian la termodinámica química; ésta se incluye, la mayoría de las veces, en los cursos de química física o de ciencia de los materiales, así como también en cursos especiales. Los cursos, dictados en los distintos centros de enseñanza, se diferencian considerablemente tanto por su volumen como por la base de principio, en la cual se fundamentan. Esta situación es natural, si se tiene en cuenta la enorme diversidad de aplicaciones prácticas de la química física y de los objetos que examina la ciencia de los materiales. Por desgracia, la sobrecarga de los programas de estudio en los centros de enseñanza no permite dedicar el tiempo suficiente para el estudio de los postulados clásicos y de los problemas actuales de la termodinámica química. Por eso, para hacer el curso más completo, el proceso de estudio exige mayor concentración del material y su selección meticulosa.

En la creación del presente manual didáctico fueron tomados en consideración ante todo aquellos problemas específicos de la termodinámica química, que presentan interés para los metalúrgicos. En esta obra se exponen conocimientos que permiten emplear para fines prácticos los más diferentes y numerosos datos sobre las constantes físico-químicas existentes en los materiales de consulta. La esfera de problemas englobadas incluye las leyes principales de la termodinámica y termoquímica así como las partes fundamentales del estudio sobre los equilibrios entre fases y de la teoría termodinámica de las soluciones. Durante la preparación de la «termodinámica química» (capítulos escogidos) se planteó el problema de satisfacer las exigencias del amplio círculo de metalúrgicos que desean asimilar individualmente los principios de la termodinámica química. Así mismo muchos ejemplos y problemas fueron seleccionados para los estudiantes que se especializan en ciencia de materiales y en metalurgia.

El orden de disposición del material y ciertas particularidades de su exposición, exigen la lectura sucesiva. La experiencia del trabajo

con la primera edición permitió hacer una exposición aún más compacta y a cuenta de esto introducir en la segunda edición partes complementarias. Sin embargo, es posible que el problema planteado no esté todavía resuelto completamente. En este aspecto pueden prestar gran ayuda los lectores (especialistas, profesores, estudiantes), a quienes los autores agradecerán todas las observaciones e insinuaciones que tengan a bien comunicar.

# INTRODUCCION

En la termodinámica se examinan las transformaciones mutuas de calor y de diferentes tipos de energía. Esta es una disciplina, o más bién incluso un método, utilizado ampliamente por los físicos, químicos e investigadores en otras ramas de la ciencia para establecer una relación interna entre diferentes fenómenos de la naturaleza y la generalización del material experimental acumulado. Puesto que las transformaciones energéticas acompañan todos los cambios de materias y la energía caracteriza la medida de movimiento de la materia, y el movimiento es una propiedad inalienable de la materia y su forma fundamental de existencia, entonces el dominio de aplicación de la termodinámica abarca una cantidad enorme de fenómenos físicos y químicos.

La termodinámica es una ciencia deductiva. Esta con ayuda del aparato matemático examina diferentes problemas y para esto se apoya en tres postulados de partida, o sea, en los principios fundamentales (o leyes) de la termodinámica, los que a su vez se basan en numerosas observaciones de diferentes investigadores.

El primer principio de la termodinámica es la ley de equivalencia de la energía. Este principio da la posibilidad de expresar diferentes tipos de energía con ciertas magnitudes equivalentes.

El segundo principio de la termodinámica es la ley sobre el sentido del proceso y da la posibilidad de pronosticar, si el proceso tendrá lugar en un determinado sentido en las condiciones dadas.

El tercer principio de la termodinámica es la ley sobre el valor absoluto de la función, denominada entropía. Este principio permite ejecutar los cálculos de los equilibrios químicos, sin reproducir estos equilibrios experimentalmente.

La elección de los conceptos iniciales (por ejemplo, el concepto de energía interna del sistema) durante la formulación del primer principio de la termodinámica, el carácter estático del segundo principio, y también ciertas particularidades del tercer principio de la termodinámica, conducen a la aplicabilidad limitada del método termodinámico. Los resultados obtenidos con ayuda de este método son aplicables solamente a los sistemas de gran masa. Las conclusio-

nes de la termodinámica son justas sólo durante el examen macroscópico de los fenómenos descritos, prescindiendo de la estructura atómica-molecular de la sustancia.

La termodinámica examina sólo los fenómenos, que se refieren a los equilibrios o a las sucesiones continuas de los estados de equilibrio, es decir, a los procesos infinitamente lentos. A esta disciplina se propuso incluso denominarla «termostática», lo que refleja bien la esencia del tema. No obstante, este término no se ha divulgado.

En la termodinámica las propiedades más importantes son el calor, la temperatura y sus derivados. Al mismo tiempo no se toman absolutamente en consideración el tiempo y las coordenadas del espacio.

Como consecuencia, toda una serie de problemas de física y química no puede ser resuelto en principio por el método termodinámico. Esto sucede, por ejemplo, con los problemas relacionados con la variación del tiempo y que se refieren a unas cuestiones de cinética o difusión, que están ligados con la necesidad de la representación de la estructura molecular, atómica e incluso intratómica de la sustancia. Para el empleo de la termodinámica no hay otras limitaciones.

Dicha imperfección de la termodinámica clásica, a veces denominada termodinámica fenomenológica, se suple empleando los métodos de la termodinámica estadística y la de procesos irreversibles, que se completan mutuamente la una a la otra.

Las ecuaciones de la termodinámica unen siempre varias magnitudes que caracterizan el estado del sistema y permiten calcular algunas de éstas basándose en los valores obtenidos experimentalmente para las restantes. Además, estas correlaciones se pueden representar geométricamente sólo en un cierto espacio abstracto (no físico). Así mismo el aparato matemático de la termodinámica es simple y se limita al emplear la diferenciación e integración.

Sin embargo, muchos conceptos de la termodinámica son extraordinariamente abstractos, y en conjunto con las deducciones y enfoques que parecen evidentes, esto crea dificultades para la comprensión profunda de los principios fundamentales de la disciplina y de su correcto empleo práctico.

El método termodinámico se emplea para resolver los más variados problemas de las diferentes ramas de la ciencia. Generalmente, al examinar el contenido de la termodinámica y de sus aplicaciones, se destacan la termodinámica general, la técnica y la química. En la termodinámica general se exponen los principios fundamentales de la termodinámica e inmediatamente sus conclusiones. En la termodinámica técnica se examina el empleo de las mismas leyes y sus corolarios en los motores térmicos. Finalmente, el contenido de la termodinámica química reside en el empleo del método termodinámico para el estudio de los procesos químicos. Esta estudia las transformaciones del calor, ligadas con las reacciones químicas y las transformaciones de estados. Con esto se formulan las leyes, que

permiten determinar el sentido y el límite de transcurso de estos procesos. La termodinámica química es de gran utilidad para resolver los problemas sobre la estabilidad de las sustancias químicas, y también durante la búsqueda de los procedimientos, que previenen la formación de sustancias indeseables. Así pues, ésta permite mostrar los valores más convenientes de la temperatura, de la presión y de otros parámetros para realización de los procesos químicos, determinar los límites de su transcurso, así como es útil para resolver otros muchos problemas metalúrgicos y tecnológicos.

En el último tiempo la ciencia química con ayuda de la termodinámica, ha avanzado mucho y ha superado los estrechos límites del empirismo. El análisis teórico permite hacer generalizaciones amplias, y también da la posibilidad de prever las características fundamentales de los procesos químicos.

# DESIGNACIONES FUNDAMENTALES ADMITIDAS

| | |
|---|---|
| $B, D, G, R$ | son participantes de las reacciones químicas (en forma general) |
| $b, d, g, r$ | son coeficientes estequiométricos |
| $a_i$ | es concentración activa (actividad) de los componentes $A$ y $B$ en la solución $A + B$ ($a_A$ y $a_B$) |
| $A_V$, | trabajo máximo a volumen constante |
| $\overset{\circ}{A}_V$, | afinidad normal a volumen constante |
| $A_p$, | trabajo máximo a presión constante |
| $\overset{\circ}{A}_p$, | afinidad normal a presión constante |
| $C$, | capacidad calorífica atómica o molecular verdadera |
| $c$, | calor específico verdadero |
| $\bar{\bar{C}}$, $\bar{\bar{c}}$, | capacidad calorífica media (atómica, específica) en el intervalo de temperaturas desde $t_1$ hasta $t_2$ °$C$ |
| $\overline{Cc}$, | capacidad calorífica media (atómica, específica) en el intervalo de temperaturas desde 0 hasta $t$, °$C$ |
| $C_V$, | capacidad calorífica a volumen constante |
| $C_p$, | capacidad calorífica a presión constante |
| $C$, | concentración del componente B en la aleación $A + B$ |
| $C_i$, | concentración molar del participante $i$ en la reacción ($C_B$, $C_D$, $C_G$, $C_R$) |
| $F$, | potencial isocoro-isotérmico (energía libre) |
| $\Delta F$, | variación del potencial isocoro-isotérmico |
| $F$, | número de grados de libertad termodinámicos (variabilidad) |
| $f_i$, | factor de actividad de los componentes $A$ y $B$ en la solución A + + B ($f_A$ y $f_B$) |
| $G$, | potencial isobárico-isotérmico (isobárico, termodinámico) |
| $\Delta G$, | variación del potencial isobárico-isotérmico |
| $m$, | masa de la sustancia |
| $H$, | entalpía |
| $\Delta H$, | variación de la entalpía |
| $i$, | constante química verdadera del participante gaseoso de la reacción; constante de la ecuación de la presión del vapor ($\Delta i$ es su suma algebraica) |
| $i'$, | constante química condicional (empírica) del participante gaseoso de la reacción ($\Delta i$ es su suma algebraica) |
| $I$, | constante de integración (en la ecuación de Haber) |
| $k$, | constante de Boltzmann |
| $K_C$, | constante de equilibrio expresada por medio de la concentración |
| $K_p$, | constante de equilibrio expresada a través de la presión parcial |
| $K_n$, | constante de equilibrio expresada mediante el número de moles |
| $K_v$, | constante de equilibrio expresada por fracciones molares |
| $K$, | constante de velocidad de la reacción química |
| $k$, | número de componentes (a la regla de las fases) |
| $L(t)$, | ecuación del líquido [$L'(t)$, su derivada con respecto a la temperatura] |

| | |
|---|---|
| $N_0$, | número de Avogadro |
| $N_i$, | número de partículas en el microestado dado ($N_1$, $N_2$, $N_3$, . . .) |
| $n$, | número de moles de la sustancia |
| $p$, | presión |
| $p_i$, | presión parcial de los participantes $i$ de la reacción ($p_B$, $p_D$, $p_G$ y $p_R$) |
| $\mathbf{p}$, | número de componentes (a la regla de las fases) |
| $\mathbf{r}$, | número de reacciones |
| $S$, | entropía |
| $\Delta S$, | variación de la entropía |
| $T$, | temperatura por la escala de Kelvin (K) [$T = t + 273$ (con más precisión $T = t + 273{,}16$)] |
| $t$, | temperatura por la escala de Celsius (°C) [$t = T - 273$ (más exactamente $t = T - 273{,}16$)] |
| $Q_V$, | efecto térmico a volumen constante en designación termodinámica |
| $Q_p$, | efecto térmico a presión constante en designación termodinámica |
| $\overline{Q}_V$, | efecto térmico a volumen constante en la designación termoquímica |
| $\overline{Q}_p$, | efecto térmico a presión constante en la designación termoquímica |
| $R$, | constante universal de los gases |
| $q$, | porción de cristales en la aleación que se cristaliza |
| $U$, | energía interna |
| $\Delta U$, | variación de la energía interna |
| $V$, | volumen |
| $W$, | energía de mezcla |
| $W_{AA}$, $W_{BB}$, $W_{AB}$ | energía de interacción de los átomos o de las moléculas iguales o diferentes en la solución |
| $x_i$, | concentración molar del componente $i$ en la solución o en el fundido ($x_A$ y $x_B$) |
| $y_i$, | concentración molar del componente $i$ en la solución sólida ($y_A$ y $y_B$) |
| $y$, | número de fases |
| $a$, $b$, $c$ | son coeficientes de la ecuación de la dependencia entre la capacidad calorífica y la temperatura |
| $\alpha$, $\beta$, $\gamma$, | coeficientes de la ecuación de la dependencia entre la capacidad calorífica verdadera y la temperatura |
| $\alpha(t)$, | es ecuación del sólido [$\alpha'(t)$, su derivada con respecto a la temperatura] |
| $\varepsilon$, | número de alcances de la reacción química |
| $\varkappa_A$, $\varkappa_B$, | concentración, en % (atómicos o moleculares), de los componentes $A$ y $B$ |
| $\lambda_A$, $\gamma_B$ | concentración, en % (en peso), de los componentes $A$ y $B$ |
| $\mu$, | masa molecular experimental |
| $\mu_i$, | potencial químico del componente $i$ en la solución ($\mu_1$, $\mu_2$, $\mu_3$, . . .) |
| $\mathring{\mu}_i$, | potencial químico normal del componente $i$ en la solución $\mathring{\mu}_A$ y $\mathring{\mu}_B$) |
| $\Phi_T^*$, | potencial reducido a temperatura $T$, $K$ |
| $\Delta\Phi_T^*$, | variación del potencial reducido a temperatura $T$, $K$ |
| $\Omega$ | probabilidad termodinámica de estado del sistema |

# Primera parte

# LA TERMODINÁMICA Y CONCEPCIÓN DEL EQUILIBRIO QUÍMICO

---

## Capítulo I

## PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINAMICA

### § 1. Contenido del primer principio

El primer principio de la termodinámica es un caso particular de la ley de conservación de la materia y examina la conservación de la energía en presencia de diferentes transformaciones de unas formas de movimiento de la materia en otras.

Al comenzar su desarrollo, la termodinámica examinaba fundamentalmente las transformaciones mutuas del calor y trabajo, por eso, en primer lugar, fue establecida la conservación de la energía durante la transformación del calor en el trabajo mecánico y la equivalencia del calor y del trabajo. Más tarde fue establecida la equivalencia del calor con muchos tipos de energía.

La termodinámica considera el primer principio como postulado, ya que éste no puede ser deducido o demostrado empleando procedimientos lógicos. El contenido del primer principio de la termodinámica emana de la generalización de muchos años de experiencia acumulada por la humanidad como resultado de la actividad práctica. En la actualidad su validez es reconocida por todos los naturalistas, ya que ninguna de las conclusiones, que de él se desprenden, se encuentra en contradicción con la experiencia. Históricamente se plantearon varias formulaciones del primer principio de la termodinámica, que examinan esta ley que existe objetivamente desde diferentes lados y testimonian que los investigadores llegaron a su definición por diferentes vías.

La ley de conservación de la energía en su aspecto más general fue formulada por vez primera por M. V. Lomonósov (1748), quien en su carta a Euler escribió: «Todos los cambios que ocurren en la naturaleza, tienen un sentido tal, que cuanto se le quita a un cuerpo, tanto se le agrega a otro. Así, si en alguna parte disminuye algo de materia, en otro lugar aumenta». «Esta ley natural es universal y se extiende a las reglas propias del movimiento: puesto que el cuerpo

que mueve con su fuerza a otro, *pierde tanto, cuanto comunica* al que recibe el movimiento».

En la formulación contemporánea del primer principio jugaron gran papel los trabajos de G. I. Hess, Meyer, Joule, y Helmholtz. Detengámonos en algunas de éstas.

Al establecer la relación entre los diferentes tipos de energía, Helmholtz escribía: «La energía en la naturaleza no se liquida y no surge de nuevo, sino que sólo pasa de un tipo a otro. De este modo, si en algún proceso la energía de un tipo determinado se aniquila, en su reemplazo surge energía en otra forma y en cantidad estrictamente equivalente».

Puesto que los más diferentes tipos de energía son aptos para transformarlos mutuamente en cantidades estrictamente equivalentes, entonces de aquí se desprende la formulación de Joule: «En cualquier sistema aislado la reserva de energía total se conserva constante».

Como todos los tipos de energía son formas del movimiento de la materia, la transformación mutua de las cuales tiene lugar en proporciones iguales, entonces la formulación de Meyer expresa la ley de conservación de la energía como ley de no aniquilamiento del movimiento. F. Engels, subrayando esta idea, escribía: «Los cambios de forma del movimiento son siempre un fenómeno que se efectúa entre dos cuerpos por lo menos, uno de los cuales pierde una determinada cantidad de movimiento de esta cualidad (por ejemplo, calor), *mientras que otro* recibe la cantidad correspondiente del movimiento de aquella otra cualidad (movimiento mecánico, electricidad, descomposición química). Por lo tanto, la cantidad y cualidad se corresponden mutuamente». *) El movimiento de la materia es inaniquilable tanto en cantidad, como en sentido cualitativo. El movimiento de la materia conserva siempre la propiedad infinita a las transformaciones cualitativas de una forma a otra.

*De las formulaciones indicadas* resulta la *imposibilidad* de la creación de un mecanismo tal, que permita obtener trabajo, sin gastar en esto la cantidad correspondiente de energía. En otras palabras, el motor perpetuo (perpetuum mobile) de primera especie es imposible.

Es posible dar aún muchas otras diferentes formulaciones del primer principio que se relacionan lógicamente entre sí y pueden ser *deducidas una de otra. Sin embargo, para examinar la formulación* matemática del primer principio y los corolarios que para nosotros tienen mayor valor y que surgen del primer principio de la termodinámica, es necesario conocerse con tal concepto termodinámico, como la energía interna.

**Energía interna.** De las diferentes formas de energía para caracterizar los procesos químicos es especialmente importante aquella

---

*) F. Engels, Dialéctica de la Naturaleza, Ciencias Económicas y Sociales, ed. Grisalvo, S. A. México, D. F. 1961, pág. 42, primera edición en español.

energía, que en forma oculta se encuentra en cada cuerpo y está causada por el movimiento de las moléculas, los átomos y sus componentes. Esta energía se denomina energía interna. Ella es igual a la energía total excluyendo la energía cinética y potencial del sistema como un todo entero. Toda la reserva de energía interna está formada por la energía de los movimientos de traslación, oscilatorio y giratorio de todos los componentes elementales de la sustancia, y también por las energías de su interacción, si ésta tiene lugar.*)

La cantidad de energía interna depende de la masa y de la naturaleza del cuerpo y de su estado, es decir, de las condiciones externas, en las cuales se encuentra este cuerpo. Entonces el papel principal lo juegan el volumen $V$ del cuerpo, la presión $P$ y su temperatura $T$. Estos tres parámetros variables determinan unívocamente el estado termodinámico del cuerpo y varían en mayor o menor grado durante cualquier proceso físico-químico. Generalmente la energía interna se designa por la letra $U$.

En vista de que la energía interna depende también de la cantidad de sustancia cogida, entonces para la precisión convengamos en adelante relacionarla con el mol de sustancia. En la termodinámica para la medición de la energía interna, lo mismo que en la termoquímica para la medición de los efectos térmicos de las reacciones químicas y transformaciones, se hicieron universalmente admitidas las unidades térmicas: caloría (cal) o kilocaloría (kcal o Cal). Se denomina caloría la cantidad de calor necesaria para calentar 1 g de agua 1°C; kilocaloría, la cantidad de calor necesaria para calentar 1000 g de agua 1°C. Estas dos magnitudes atañen al intervalo de temperaturas desde 14,5 hasta 15,5°C. En el Sistema Internacional de unidades es reconocido como unidad energética de preferible utilización el joule (J), que se determina como el trabajo de la fuerza de un newton (N) en el camino de un metro (m), el newton se determina como la fuerza, que comunica a 1 kg de masa aceleración de 1 m/s$^2$. La correlación entre las unidades mencionadas es la siguiente: 1 J = 0,23901 cal ó 1 cal = 4,1840 J (véase la tabla 1 en la pág. 24).

Al cambiar el estado de un cuerpo o de un sistema varía la energía interna. Si en el estado inicial 1 la energía interna era $U_1$, y en el estado final 2 resultó ser $U_2$, entonces la magnitud $\Delta U = U_2 - U_1$ se denomina *cambio de energía interna*. La termodinámica se apoya en este concepto y sólo en raros casos acude al examen de la magnitud absoluta de la energía interna **).

Según la teoría de la relatividad creada por Einstein, el cambio de energía interna $\Delta U$ del sistema debe cambiar su masa $\Delta m$ en la magnitud que se obtiene de la división de la energía por la velocidad

*) La termodinámica clásica no se ocupa del estudio de aditamentos aislados de la energía interna. Esto lo estudia la termodinámica estadística.

**) La determinación de la cantidad de energía entregada o adquirida por un sistema, no posee dificultad, pero la medición de la energía total del sistema se consideraba irrealizable hasta últimos años (para fines prácticos no se necesita tal medición hasta hoy día).

de la luz $c$ al cuadrado, en vista de que:

$$\Delta U = c^2 \, \Delta m. \quad (1)$$

Pero en virtud de gran magnitud de la velocidad de la luz ($c = 3 \times 10^{10}$ cm/s) estas variaciones de la masa son insignificantes para todos aquellos fenómenos que se examinan en la termodinámica química. Por eso incluso durante las reacciones químicas con los mayores cambios de energía interna el peso común no puede demostrar la variación de la masa total de las sustancias que reaccionan y permanece válida la ley de conservación de la masa, formulada en los trabajos de M. V. Lomonósov y Levoisier.

Imaginamos que el paso de la sustancia del estado 1 al estado 2 se relaciona con cambio de la energía interna $\Delta U'$, y durante el paso inverso del estado 2 al estado 1 por otro camino el cambio de la energía interna constituye $\Delta U''$. En otras palabras durante este proceso obtenemos la ganancia o pérdida de energía $\Delta U' - \Delta U''$, lo cual es imposible, en vista de que es una violación de la ley de conservación de la energía. De este modo, el cambio de energía interna del sistema durante cualquier proceso depende no del camino *de este proceso, sino sólo de los estados inicial y final.*

Esta es una más de las formulaciones del primer principio de la termodinámica. De ésta se deduce que a cada estado le corresponde determinada cantidad de energía interna, independientemente de por cuál camino fue alcanzado este estado. En relación con esto es posible otra formulación de esta tesis: la energía interna es función unívoca de estado.

Si recurrimos a procesos infinitesimales, que van acompañados *del cambio infinitesimal de la energía interna del sistema, entonces* es necesario señalar, que la magnitud $dU$ posee las mismas propiedades, que $\Delta U$: ésta no depende del camino de paso del sistema de un estado a otro. Las diferenciales que poseen tal propiedad, en matemática se denominan diferenciales totales de las funciones. También es propiedad de la diferencial total que ésta es igual a la suma de las diferenciales parciales de la función examinada respecto a las variables.

Por ejemplo, si $z$ es función unívoca de las variables $x$ e $y$, es decir,

$$z = f(xy),$$

*entonces*

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy,$$

donde el primer sumando es diferencial parcial de la función $z$ respecto a la variable $x$ con el valor constante de $y$, y el segundo sumando, diferencial parcial de la función $z$ respecto a la variable $y$ con el valor constante de $x$.

Es fácil ver, que la segunda diferenciacíon de $\left(\frac{dz}{dx}\right)_y$ respecto a $y$ y $\left(\frac{dz}{dy}\right)_x$ respecto a $x$ conduce a un mismo resultado

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x \, \partial y} = \frac{\partial^2 z}{\partial y \, \partial x},$$

ya que el resultado de la diferenciación binaria, así denominada cruzada, no depende del orden, en el cual las variables toman valor constante. Por consiguiente, en la expresión

$$dz = Mdx + Ndy$$

la igualdad $\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$ es señal de que $z = f(x, y)$ es función unívoca de estado y $dz$ es diferencial total de esta función.

El hecho de que la diferencial total no depende del camino de paso lo presentan como la expresión matemática:

$$\oint dz = 0;$$

donde $z$ es la función unívoca de estado;

$dz$, la diferencial total de esta función;

$\oint$, integración por contorno cerrado.

En otras palabras, si la integral por contorno cerrado de cierta función es igual a cero, entonces la expresión que se halla bajo la integral es diferencial total de esta función.

Empleando los conceptos matemáticos indicados, el primer principio de la termodinámica se puede presentar suscintamente en forma analítica

$$\int_1^2 dU + \int_2^1 dU = 0$$

o

$$\oint dU = 0. \tag{2}$$

De las ecuaciones (1) y (2) se deduce, que la energía interna es función unívoca, continua y finita de los parámetros que determinan el estado del sistema. La expresión (2) se usa ampliamente en la termodinámica clásica, en vista de que es la expresión más general de una de sus posiciones de partida, o sea, del primer principio de la termodinámica.

## § 2. Expresión matemática del primer principio de la termodinámica

Examinamos una sustancia aislada, para la cual falta el intercambio energético con el medio ambiente. En el interior de tal sistema pueden tener lugar sólo procesos, que van acompañados de transformaciones mutuas de los diferentes tipos de energía en correlaciones determinadas rigurosamente. Puesto que la reserva total de energía de este sistema, es una magnitud constante

$$U = \text{const},$$

entonces

$$dU = 0.$$

El cambio de energía interna puede producirse debido a la conducción de cierta cantidad de calor desde el espacio circundante

hacia el sistema, o a la extracción de calor del sistema. La conducción de calor hacia el sistema aumenta su reserva de energía interna, mientras que la extracción, a la inversa, la disminuye.

La reserva de energía interna puede variarse como resultado del trabajo, efectuado por el sistema o ejecutado por las fuerzas externas sobre el sistema. Si el sistema realiza el trabajo contra la acción de las fuerzas externas, entonces su energía interna se disminuye. *Si el trabajo es efectuado por fuerzas externas sobre el sistema*, entonces la reserva de energía del sistema aumenta.

Convengamos en utilizar para el futuro las siguientes designaciones. El calor, recibido por un sistema desde el exterior, será positivo ($Q > 0$); el calor evacuado desde el sistema, negativo ($Q < 0$). Por positivo ($A > 0$) consideremos aquel trabajo, que efectúa el propio sistema (trabajo de expansión); por negativo ($Q < 0$) convengamos considerar aquel trabajo, que efectúan las fuerzas externas sobre el sistema (trabajo de compresión). Respectivamente $dQ$ y $dA$ caracterizan las variaciones infinitesimales, que sufre el sistema. Consideremos positivo el cambio de la energía interna, si el proceso va acompañado de incremento de la energía interna del sistema. El valor negativo corresponderá a las disminuciones de la energía interna.

El primer principio de la termodinámica se puede presentar ahora en forma de la ecuación

$$\Delta \quad = \Delta U + \Delta A. \tag{3}$$

La ecuación (3) corresponde a la siguiente situación: el calor absorbido por el sistema se consume tanto en el aumento de la energía interna del sistema como en la realización de trabajo externo, o sea, el de expansión. Todos los términos de la ecuación y, por consiguiente, ambos miembros de la ecuación deben ser expresadas en unas *mismas unidades*.

Si se examinan las cantidades de calor, de energía interna y de trabajo, no diferencialmente infinitesimales, sino finitas, entonces

$$Q = U + A. \tag{4}$$

No obstante, tal inscripción exige ciertas precisiones. No se debe pensar que el calor, el trabajo y la energía interna se valoran de un modo igual. Aunque el calor y el trabajo pueden medirse en unidades iguales, estas magnitudes se diferencian considerablemente una de otra por su esencia física. El calor y el trabajo no son formas de energía, ellos son sólo formas de paso de la energía desde un cuerpo *hacia otro. Además, el calor y el trabajo son magnitudes absolutas* y en la ecuación (4) se relacionan con la magnitud diferencial, o sea, con la energía interna. Por eso, generalmente para presentar más claramente las diferentes propiedades de la energía, del calor y del trabajo, el primer principio de la termodinámica en forma integral se escribe de otro modo:

$$Q = U_2 - U_1 + A \tag{5}$$

o

$$Q = \Delta U + A. \quad (6)$$

Ya que entre las magnitudes examinadas sólo la diferencial de la energía interna tiene la propiedad de la diferencial total, mientras el calor y el trabajo dependen del camino de paso y sus diferenciales no son diferenciales totales, entonces el primer principio de la termodinámica en forma diferencial se escribe a veces del siguiente modo:

$$\delta Q = dU + \delta A. \quad (7)$$

Es necesario advertir, que las formas indicadas de expresión matemática del primer principio de la termodinámica son válidas sólo con las designaciones convencionales admitidas. Son posibles otras designaciones convencionales. Por ejemplo, cuando se considera negativo el aumento, y no la disminución de la energía interna. En este caso la forma de inscripción debe cambiarse:

$$\Delta U = A - Q. \quad (8)$$

No obstante, en este caso se conserva íntegramente el sentido físico de las ecuaciones, pero su empleo exige siempre un trato cuidadoso con las designaciones convencionales admitidas.

El examen de las ecuaciones obtenidas permite hacer importantes conclusiones. Por ejemplo, si tiene lugar el proceso, durante el cual $U = \text{const}$ o $\Delta U = 0$, $Q = A$, es decir, todo el calor conducido hacia el sistema se consume completamente en la producción de trabajo, mientras el trabajo realizado sobre el sistema se transforma por completo en calor y se desprende del sistema.

Se revela también la posibilidad de emplear la energía interna. Si $Q = 0$, entonces $-\Delta U = A$. En otras palabras, al excluir el intercambio de calor del sistema con el medio ambiente (sistema adiabático), el trabajo de expansión en el sistema puede tener lugar sólo a cuenta de la disminución de la reserva de su energía interna. Además, con $A = 0$ tenemos $Q = \Delta U$, es decir, si el sistema no puede realizar trabajo de expansión, entonces todo el calor conducido hacia el sistema se consume sólo en el aumento de su energía interna.

## § 3. Relación entre las unidades de medición de la energía

Entre las unidades de medición del calor y las de medición del trabajo mecánico se puede establecer relación. Estas magnitudes se relacionan por el factor de proporcionalidad, igual para todos los tipos de procesos. Numerosos experimentos exactos permitieron calcular este factor de proporcionalidad.

Resultó, que el equivalente mecánico del calor de 1 cal = = 0,427 kgfm, y la magnitud inversa a éste (el equivalente térmico del trabajo) de 1 kgfm = 1/0,427 cal = 2,34 cal.

La esencia de la determinación experimental de los equivalentes de los diferentes tipos de energía consiste en lo siguiente. Por cualquier procedimiento se gasta determinada cantidad de energía (mecánica, eléctrica, etc.) y se hace la determinación exacta de la energía de otro tipo que con este procedimiento se desprende (por ejemplo, el calor). Durante esto se eliminan todas las posibles pérdidas energéticas.

La medida única de energía, de calor y de trabajo, o sea, el joule, es establecida por el Sistema Internacional de unidades. Expresándola por las unidades fundamentales de este sistema y empleando las designaciones abreviadas (J, joule; N, newton; kg, kilogramo; *m, metro y s, segundo), obtenemos:*

$$1\ \mathrm{J} = (1\ \mathrm{N})\cdot(1\ \mathrm{m}) = (1\ \mathrm{kg})\cdot(1\ \mathrm{m/s^2})\cdot(1\ \mathrm{m}).$$

No obstante, frecuentemente se emplean las unidades de energía, de calor y de trabajo no pertenecientes a un sistema: las calorías (cal), los kilogrametros (kgfm) y los atmósfera litros (atm-l). Además de éstas, se emplean las unidades múltiples y fraccionales de los joules y de las calorías. Las designaciones de tales unidades se forman colocándoles prefijos a las designaciones ordinarias. En dependencia de la multiplicidad y de la fraccionalidad se pueden emplear

*Tabla 1.* **Relaciones entre las diferentes unidades** ***de medición de la energía***

| Unidades de medición de la energía | J | cal | kgfm | atm-l |
|---|---|---|---|---|
| 1 J | 1 | 0,23901 | 0,101971 | 0,009866894 |
| 1 cal | 4,1840 | 1 | 0,42684 | 0,04129 |
| 1 kgfm | 9,80665 | 2,3438 | 1 | 0,09678 |
| 1 atm-l | 101,328 | 24,218 | 10,383 | 1 |

*Observación.* 1 kcal = $1\cdot10^3$ cal; 1 atm-l = $1\cdot10^3$ $\mathrm{cm^3\cdot atm}$ y 1 J = $1\cdot10^7$ erg.

los prefijos: tera ($10^{12}$), giga ($10^9$), mega ($10^6$), kilo ($10^3$), hecto ($10^2$), deca (10), deci ($10^{-1}$), centi ($10^{-2}$), mili ($10^{-3}$), micro ($10^{-6}$), nano ($10^{-9}$), pico ($10^{-12}$), femto ($10^{-15}$), atto ($10^{-18}$).

En la tabla 1 se citan los factores de desmultiplicación para las diferentes unidades de medición de la energía.

## § 4. Procesos termodinámicos

El estado del sistema se determina por todo el conjunto de sus propiedades y al variar uno de ellos varían todos los restantes. Así, por ejemplo, la variación de la presión influye en uno u otro grado en todas las propiedades del sistema: en la temperatura, el volumen,

etc. Para evitar las dificultades excesivas limitémonos al examen de sólo aquellas propiedades, como la presión, el volumen y la temperatura y sólo a aquellos procesos durante los cuales tiene lugar la variación de estas propiedades. En lo que se concierne a las propiedades eléctricas, magnéticas, ópticas, etc., supongámoslas invariables.

Si nos restringimos al estudio de la presión, del volumen y de la temperatura del sistema y no tomamos en cuenta su estado eléctrico y magnético, y también presuponemos que el sistema se encuentra

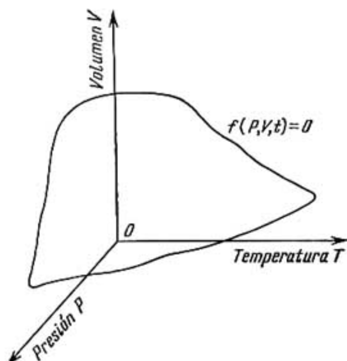



Fig. 1. Representación espacial de la superficie termodinámica

en reposo, entonces el estado de tal sistema se determina por completo unívocamente con las tres magnitudes que se indican: la presión que se experimenta $p$, el volumen que se ocupa $V$, y la temperatura $T$. Por consiguiente, la presión, el volumen y la temperatura deben estar relacionados entre sí mediante la dependencia que en su aspecto más general se expresa por medio de la ecuación:

$$f(p, V, T) = 0. \tag{9}$$

Esta ecuación se denomina *ecuación de estado* y es la ecuación de cierta superficie en el sistema de coordenadas de tres ejes mutuamente perpendiculares: $p$, $V$ y $T$ (fig. 1). Esta superficie se denomina *superficie termodinámica*. Cada estado del sistema se representa por algún punto *figurativo* que está en esta superficie termodinámica. Con el cambio del estado del sistema tiene lugar la traslación del punto figurativo por la superficie termodinámica. Generalmente, por comodidad, en lugar de la presentación espacial de la superficie termodinámica se emplean sus proyecciones en los planos de coordenadas: presión-volumen; presión-temperatura; volumen-temperatura.

Las ecuaciones de estado concretas se determinan por vía experimental. En la gran mayoría de los casos su aspecto es complejo.

Nos limitamos en la parte presente a examinar sólo las ecuaciones de estado del denominado gas ideal, es decir, del estado de agregación imaginario de la materia: éste es un conjunto de átomos o moléculas que se mueven caóticamente, la interacción entre las cuales se lleva a efecto sólo por los choques elásticos. En otras palabras, este estado se caracteriza por la alta rarificación de la sustancia con la cual la distancia media entre los átomos y las moléculas en cada instante dado es muy grande, y la interacción entre ellos es tan pequeña que sin cualquier error, se la puede no tomar en consideración. Ciertos gases, en particular, el hidrógeno o el nitrógeno a altas temperaturas o a bajas presiones pueden servir como ejemplo de este estado hipotético (ideal) del gas.

Examinemos el aspecto concreto de la ecuación de estado del gas ideal. Si el cambio del estado del sistema tiene lugar a valor constante de la presión, entonces tal proceso termodinámico se denomina *isobárico*. Los parámetros que varían en este caso son el volumen y la temperatura y se relacionan entre sí por la ecuación que surgió como resultado de las investigaciones experimentales de Gay-Lussac:

$$V = V_0 (1 + \alpha t), \tag{10}$$

donde $V$ es volumen del gas a la temperatura $t$, registrada por la escala de Celsius (0° C);
$V_0$, volumen del gas a la temperatura de °C;
$\alpha$, coeficiente de dilatación térmica.

El valor numérico del coeficiente $\alpha$ es

$$\alpha = \frac{1}{273{,}16} \approx \frac{1}{273}. \tag{11}$$

Para la temperatura $t_1$

$$V_1 = V_0 \left(1 + \frac{t_1}{273}\right), \tag{12}$$

y para la temperatura $t_2$

$$V_2 = V_0 \left(1 + \frac{t_2}{273}\right). \tag{13}$$

Dividiendo la ecuación (12) entre la ecuación (13) y considerando que

$$T = t + 273, \tag{14}$$

donde $T$ es la temperatura absoluta, registrada por la escala de Kelvin (K), obtenemos

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} \text{ o } \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \ldots \tag{15}$$

Por consiguiente:

$$\frac{V}{T} = \text{const.} \tag{16}$$

La correlación obtenida lleva la denominación de ley de Gay-Lussac y se puede formular del siguiente modo: el volumen de la masa de gas dada a presión constante es directamente proporcional a la temperatura absoluta. La gráfica de esta dependencia en las coordenadas presión-volumen es una línea recta paralela al eje de las abscisas (fig. 2) y se denomina *isobara*.

El proceso termodinámico que tiene lugar a volumen constante se denomina isocoro. Los parámetros que varían en éste, presión y temperatura, se relacionan por la ecuación, denominada ley de Charles:

$$\frac{p_1}{p_2}=\frac{T_1}{T_2} \text{ o } \frac{p_1}{T_1}=\frac{p_2}{T_2} \ldots \quad (17)$$

Por consiguiente,

$$\frac{p}{T}=\text{const.} \quad (18)$$

De este modo, la presión de la masa de gas dada a volumen constante es directamente proporcional a la temperatura absoluta. La gráfica de esta dependencia en las coordenadas presión-volumen es una línea recta, paralela al eje de ordenadas (fig. 2) y se denomina *isocora*.

El proceso termodinámico que tiene lugar a temperatura constante se denomina proceso *isotérmico*. Los parámetros que varían en éste, la presión y el volumen, se relacionan por la ecuación obtenida experimentalmente por Boyle-Mariotte:

$$\frac{p_1}{p_2}=\frac{V_2}{V_1} \text{ o } p_1V_1=p_2V_2=\ldots \quad (19)$$

Por consiguiente:

$$pV = \text{const.} \quad (20)$$

De este modo, el volumen de la masa de gas dada a temperatura constante es inversamente proporcional a la presión. Considerando que la densidad del gas es una magnitud inversa al volumen, es decir,

$$\rho=\frac{1}{V}, \quad (21)$$

la correlación indicada, conocida bajo la denominación de ley de Boyle-Mariotte, puede ser formulada del siguiente modo: la densidad del gas a temperatura constante es proporcional a su presión. La dependencia del volumen y la presión a temperatura constante en las coordenadas presión-volumen, es una hipérbola equilátera, cuyas asíntotas coinciden con los ejes de coordenadas y lleva la denominación de *isoterma* (fig. 2).

No obstante, en realidad muy rara vez se llega a encontrar procesos termodinámicos que transcurran así, que uno de los parámetros variables de estado (la temperatura, el volumen o la presión) con-

serve valor constante. Frecuentemente tiene lugar la variación simultánea de todos los parámetros.

Como son conocidas las dependencias entre cada par de las tres variables, siendo constante la tercera, se tiene la posibilidad de encontrar la correlación entre todas las tres variables que caracterizan el estado del gas ideal.

Que, para cierto estado arbitrario de un mol del gas, estas variables tengan valores $p$, $V$ y $T$, y para otro estado de la misma cantidad de gas las variables tengan valores $p_1 V_1$ y $T_1$. Pasemos de un estado al otro en dos etapas. Al principio, a temperatura constante $T$

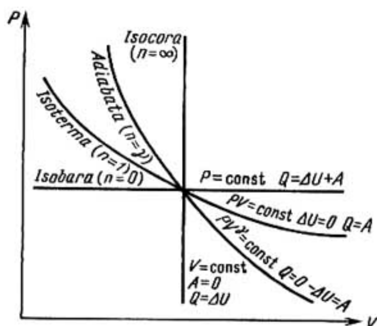



Fig. 2. Líneas de los procesos termodinámicos más importantes y sus características cortas

variamos la presión desde $P$ hasta $p$. Con esto varía el volumen desde $V$ hasta $V'$ y según la ley de Boyle-Mariotte:

$$pV = p_1 V'. \tag{22}$$

Después, a la presión constante $p_1$ variamos la temperatura de $T$ a $T_1$, por lo que el volumen varía desde $V'$ hasta $V_1$, ya que a la presión $p_1$ y a la temperatura $T_1$ les corresponde un único valor de volumen $V_1$. Según la ley de Gay-Lussac:

$$\frac{V'}{T} = \frac{V_1}{T_1}. \tag{23}$$

Eliminando $V'$ de las ecuaciones (22) y (23), encontramos que

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_1 V_1}{T_1}. \tag{24}$$

Ya que ambos estados ($p$, $V$, $T$ y $p_1$, $V_1$, $T_1$) fueron elegidos arbitrariamente, entonces para cualquier estado el producto de la presión por el volumen, dividido por la temperatura absoluta, es una magnitud constante:

$$\frac{pV}{T} = R, \tag{25}$$

donde $R$ es una magnitud que no depende de $p$, $V$ y $T$, pero puede depender de la cantidad de moles del gas dado. Para eliminar la acción de este factor, transformamos la ecuación (25) así que ella sea válida para cualquier número de moles:

$$pV = nRT, \tag{26}$$

donde $n$ es el número de moles y $R$ se refiere a un mol de gas.

Esta es una de las leyes fundamentales a la cual se somete el comportamiento del gas ideal. Es importante que en ésta están ausentes los parámetros que dependen de la naturaleza del gas. Esta dependencia recibió la denominación de ecuación fundamental unificada de estado del gas ideal, o *ecuación de Mendeléiev — Clapeyron*. La constante $R$ que entra en la ecuación se denomina *constante universal de los gases*.

Una de las leyes más importantes de los gases, descubierta por Avogadro, permite determinar la magnitud numérica de la constante universal de los gases $R$. La ley de Avogadro dice: volúmenes iguales de diferentes gases a presión y temperatura igual contienen igual número de moléculas. A esta ley obedecen sólo los gases ideales. En condiciones normales (0°C y 760 mm Hg) el volumen de un mol de gas ideal es $V_0 = 22{,}415$ l.

El número de moléculas contenidas en este volumen, es decir, en un mol, se denomina constante de Avogadro y es

$$N_0 = 6{,}023 \cdot 10^{23}.$$

El valor numérico de $R$ depende, evidentemente, de la elección de las unidades de medición de la presión, del volumen y de la temperatura. Midamos la presión en atmósferas (760 mm Hg), el volumen en litros (volumen de 1000 g de agua destilada a 4°C) y la temperatura en grados de la escala absoluta (K). Puesto que a $p_0 = 1$ at y $T_0 = 273{,}16$ K el volumen de un mol ($n = 1$) del gas ideal es $V_0 = 22{,}415$ l, entonces

$$\frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{1 \cdot 22{,}415}{273{,}16} = 0{,}08206 \text{ atm} \cdot \text{l}/(\text{mol} \cdot \text{grad}).$$

Utilizando las correlaciones de las diferentes unidades de medición de la energía, presentadas en la tabla 1, se puede obtener la expresión numérica de la constante $R$ en diferentes unidades de medición:

$$R = 0{,}08206 \cdot 1{,}0133 \cdot 10^{9} = 8{,}314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot {}^\circ\text{C});$$

$$R = 0{,}08206 \cdot 24{,}214 = 1{,}987 \text{ cal}/(\text{mol} \cdot {}^\circ\text{C});$$

$$R = 0{,}08206 \cdot 10^{3} \cdot 760 = 62\,320 \text{ ml} \cdot \text{mm Hg}/(\text{mol} \cdot {}^\circ\text{C}).^{*)}$$

*) En vista de que en la química física la mayoría de las magnitudes se refiere a un mol, entonces frecuentemente la dimensión «mol» se omite. Además, para los cálculos aproximados, tomando en consideración la inexactitud de las leyes de los gases, es suficiente suponer a $R = 0{,}082$ atm·l/°C, o $R = 2$ cal/°C.

Es fácil ver que $R$ tiene dimensión de energía referida a un mol y a un grado. Esta circunstancia permite determinar el sentido físico de la constante de los gases. La constante de los gases es igual al trabajo de expansión que realiza un mol de gas ideal con elevación isobárica de su temperatura en un grado. La constante $R$ es aquella magnitud, en la cual se diferencian las capacidades caloríficas moleculares a $p =$ const ($C_p$) y a $V =$ const ($C_V$), es decir,

$$C_p - C_V = R. \tag{27}$$

Esta ecuación recibió la denominación de *ecuación de Meyer*.

La ecuación (25) $pV = RT$ es una ecuación de superficie de segundo orden, que se representa gráficamente como un paraboloide hiperbólico. Esta superficie se refiere al número de superficies lineales, es decir, a las superficies tales, que pueden ser formadas por una recta que se mueve. Las rectas que se colocan en esta superficie se dividen en dos grupos, que recibieron en nuestro caso las denominaciones de isocoras e isobaras, ya que ellas a $V =$ const o a $p =$ const dan en la sección del paraboloide hiperbólico $pV = RT$. La sección con el plano a $T =$ const es una hipérbola equilátera.

Además de los procesos examinados a $V =$ const, $p =$ const y $T =$ const, en termodinámica se emplea la noción sobre el así denominado proceso adiabático. Todos los puntos de la curva que describe este proceso, se encuentran en la superficie $pV = RT$, pero no caen en la sección con el plano paralelo a cualquiera de los planos de coordenadas, ya que ninguno de los parámetros conserva valor constante. La particularidad característica de este proceso es la ausencia de todo intercambio térmico con el medio ambiente.

En este caso la ecuación del primer principio de la termodinámica (3) $dQ = dU + dA$, a causa de la no conducción de alguna cantidad de calor hacia el sistema o de su evacuación del sistema, es decir, con

$$dQ = 0, \tag{28}$$

adquiere el siguiente aspecto:

$$dU + dA = 0. \tag{29}$$

Considerando que

$$dU = C_V\, dT \text{ *)} \tag{30}$$

y

$$dA = p\, dV \text{ **)}, \tag{31}$$

obtenemos

$$C_V\, dT + p\, dV = 0; \tag{32}$$

---

*) Esta ecuación es resultado de que la capacidad calorífica a volumen constante $C_V$ sea la primera derivada de la energía interna respecto a la temperatura, es decir, $C_V = \left(\frac{dU}{dt}\right)$. En la demostración de esta tesis nos detendremos más adelante durante el examen de las capacidades caloríficas.

**) Esta expresión también será deducida un poco más tarde.

sustituyendo el valor $p = RT/V$ de la ecuación (26):

$$C_V\, dT + RT\, \frac{dV}{V} = 0. \qquad (33)$$

Al dividir esta ecuación entre $T$ (más tarde será demostrado, que $T \neq 0$), obtenemos

$$C_V\, \frac{dT}{T} + R\, \frac{dV}{V} = 0. \qquad (34)$$

Sustituyendo en esta ecuación el valor de $R$ de la ecuación (27), obtenemos

$$C_V\, \frac{dT}{T} + (C_p - C_V)\, \frac{dV}{V} = 0. \qquad (35)$$

Al dividir la ecuación (35) por $C_V$ y designando

$$\frac{C_p}{C_V} = \gamma, \qquad (36)$$

obtenemos:

$$\frac{dT}{T} + (\gamma - 1)\, \frac{dV}{V} = 0. \qquad (37)$$

La integración de la ecuación (37) da

$$\ln T + (\gamma - 1) \ln V = \text{const}'''. \qquad (38)$$

Después de la potenciación de la ecuación (38) obtenemos

$$TV^{\gamma - 1} = \text{const}''. \qquad (39)$$

Al sustituir $V$ por su valor de la ecuación (26) obtenemos la posibilidad de transformar la ecuación (39) al tipo

$$T^{\gamma} p^{1-\gamma} = \text{const}'. \qquad (40)$$

Finalmente, sustituyendo $T$ por su valor de la ecuación (26) obtenemos

$$pV^{\gamma} = \text{const}. \qquad (41)$$

Las ecuaciones (39), (40) y (41) son expresiones analíticas del proceso *adiabático*. Estas ecuaciones contienen la magnitud $\gamma$, que recibió la denominación de *factor adiabático* y es la relación de la capacidad calorífica molecular a presión constante $C_p$ con respecto a la capacidad calorífica molecular a volumen constante $C_V$. Según la teoría cinética de la materia, las magnitudes $C_p$ y $C_V$ cal/(mol·°C) del gas ideal y, por consiguiente, el factor adiabático se determinan por la estructura de la molécula del gas:

| | $C_p$ | $C_V$ | $\gamma$ |
|---|---|---|---|
| Gas monoatómico . . . . . . . . | 5 | 3 | 1,66 |
| Gas diatómico . . . . . . . . . . | 7 | 5 | 1,44 |
| Gas triátomico . . . . . . . . . | 9 | 7 | 1,28 |

La comparación de las ecuaciones que caracterizan los procesos a $p = \text{const}$, $V = \text{const}$, $T = \text{const}$ y $dQ = 0$ muestra que estos procesos se pueden presentar en aspecto generalizado:

$$pV^n = \text{const}. \tag{42}$$

Dando al exponente $n$ valores desde 0 hasta $\infty$, obtenemos las ecuaciones que caracterizan los más diferentes posibles procesos termodinámicos. Los procesos que responden al valor arbitrario de $n$, recibieron la denominación de los *politrópicos*. Los casos particulares de los procesos politrópicos empleados más frecuentemente ya son por nosotros conocidos:

1) proceso isobárico ($n = 0$):

$$pV^0 = \text{const},$$
$$p = \text{const};$$

2) proceso isotérmico ($n = 1$):

$$pV = \text{const};$$

3) proceso adiabático ($n = \gamma$):

$$pV^\gamma = \text{const};$$

4) proceso isocoro ($n = \infty$):

$$pV^\infty = const, \quad p^{\frac{1}{\infty}}V = const,$$
$$p^0V = \text{const}, \qquad V = \text{const}.$$

En la fig. 2 se presentan juntas las imágenes gráficas de estos procesos como proyección en el plano de coordenadas presión-volumen. La gráfica muestra claramente que mientras aumenta el exponente $n$, se agudiza la pendiente de la línea que representa el proceso dado.

El valor del área, limitada por estas líneas y el eje de abscisas, caracteriza el trabajo de variación del volumen durante el proceso correspondiente. Por consiguiente, este trabajo para cada uno de los procesos examinados, será diferente.

**Trabajo de los procesos termodinámicos.** En la termodinámica, para ilustrar las diferentes tesis, se usa ampliamente el modelo evidente, denominado de «cilindro con émbolo». El cilindro se limita de un lado por el fondo y del otro, por el émbolo móvil que permite variar el volumen del gas que contiene el interior del cilindro, sin embargo, su traslación no va acompañada de rozamiento sobre el lado interior de la pared.

Imaginemos un cilindro tal, lleno de gas ideal. El gas ejerce presión en las paredes del recipiente y en la superficie interior del émbolo; $p$ es la magnitud de la presión del gas; $s$, la magnitud de la superficie del émbolo. Por consiguiente, la magnitud de la fuerza

que trata de trasladar al émbolo hacia arriba, se determina así:

$$F = ps. \tag{43}$$

Si con esto el émbolo se traslada a la altura $dx$, entonces el trabajo elemental realizado

$$dA = F\,dx = ps\,dx. \tag{44}$$

Al tomar en cuenta que en este caso tuvo lugar la variación del volumen del gas:

$$dV = s\,dx, \tag{45}$$

obtenemos la expresión definitiva para el trabajo elemental

$$dA = p\,dV. \tag{46}$$

Ahora aclaremos a qué conduce la integración de esta expresión general para los casos particulares diferentes.

El *proceso isocoro* se caracteriza por la constancia del volumen. Por consiguiente, $V = \text{const}$, $dV = 0$; por lo tanto,

$$dA = 0. \tag{47}$$

En vista de que este proceso transcurre en el espacio cerrado (émbolo que cierra el cilindro, afianzado inmóvil en una de las posiciones), entonces la expansión y el trabajo relacionado con ella están ausentes. En este caso el primer principio de la termodinámica

$$dQ = dU + dA$$

adquiere el aspecto

$$dQ = dU \tag{48}$$

o

$$Q = \Delta U, \tag{49}$$

es decir, la disminución de la energía interna del sistema se convierte en el calor que se desprende en el transcurso del proceso o, a la inversa, todo el calor absorbido se consume en el aumento de la energía interna.

La situación examinada permitió a Joule mostrar experimentalmente que si bajo una temperatura constante varía el volumen o la presión del gas ideal, entonces su energía interna permanece constante. En otras palabras, la energía interna de un gas ideal es función sólo de su temperatura.

En los experimentos de Joule se emplearon dos recipientes: de uno fue bombeado el gas y en el otro el gas se mantuvo bajo presión. Ambos recipientes fueron colocados en dos calorímetros y los unieron por un tubo con llave. Se abrió la llave y las presiones en los recipientes se igualaron. Después, el primer recipiente adquirió aproximadamente el mismo calor que perdió el segundo. Ya que en este caso no se realizó ningún trabajo externo ($A = 0$) y el efecto térmico

en suma fue aproximadamente igual a cero ($Q = 0$), entonces, según la ecuación (49), $\Delta U = 0$, es decir, la energía interna del gas no varió con el aumento de su volumen y la disminución de la presión.

El *proceso isobárico* se caracteriza por la constancia de la presión. Por consiguiente, la expresión $dA = p\,dV$ después de la integración con la condición de $p =$ const adquiere el aspecto:

$$A = p\,(V_2 - V_1). \tag{50}$$

El trabajo realizado durante este proceso (en la superficie externa del émbolo actúa una presión constante, por ejemplo, la atmosférica), es proporcional a la variación del volumen del gas. Abriendo los paréntesis y empleando la ecuación (25), llegamos a la otra expresión de trabajo del proceso isobárico:

$$A = R\,(T_2 - T_1). \tag{51}$$

El trabajo del proceso isobárico es proporcional a la variación de la temperatura del gas. El suministro del calor hacia el gas a presión constante conduce a que el gas realice trabajo positivo (trabajo de expansión), éste va acompañado del aumento del volumen [véase la ecuación (50)] y de la elevación de la temperatura [véase la ecuación (51)].

El *proceso isotérmico* se caracteriza por la constancia de la temperatura. Por consiguiente, $dA = p\,dV$, pero, según la ecuación (25), $p = RT/V$, por lo tanto,

$$dA = \frac{RT}{V}\,dV. \tag{52}$$

Integrando esta ecuación y suponiendo $T =$ const, obtenemos

$$A = RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \tag{53}$$

Por la ley de Boyle-Mariotte $\frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1}{p_2}$; por lo tanto

$$A = RT \ln \frac{p_1}{p_2}. \tag{54}$$

Puesto que según los experimentos de Joule la energía interna del gas ideal a temperatura constante se conserva constante, entonces la ecuación del primer principio de la termodinámica (a $T =$ const y $\Delta U = 0$) adquiere el siguiente aspecto:

$$Q = A. \tag{55}$$

Esto significa que durante el proceso isotérmico el trabajo realizado sobre el sistema se transforma completamente en calor, el cual el sistema desprende al espacio circundante o, por el contrario, el calor comunicado al sistema se consume completamente en la producción de trabajo de expansión.

El *proceso adiabático* se caracteriza por la expresión $dQ = 0$. Por consiguiente, en este caso la ecuación del primer principio de la termodinámica tiene la forma $dU + dA = 0$

$$dA = -dU. \quad (56)$$

Ya que $dU = C_V\,dT$, entonces

$$dA = -C_V\,dT. \quad (57)$$

La integración da la siguiente dependencia:

$$A = -C_V\,(T_1 - T_2). \quad (58)$$

Según esta ecuación el trabajo del proceso adiabático es proporcional a la variación de la temperatura del gas, así como también es proporcional a su capacidad calorífica a volumen constante. La última circunstancia permite deducir que realizando la expansión adiabática del gas que tiene una estructura molecular más compleja, se puede obtener un trabajo mayor.

Al realizar la sustitución

$$T_1 = \frac{p_1V_1}{R} \quad \text{y} \quad T_2 = \frac{p_2V_2}{R},$$

obtenemos

$$A = \frac{C_V}{R}\,(p_1V_1 - p_2V_2). \quad (59)$$

Ya que $R = C_p - C_V$, entonces

$$A = \frac{C_V}{C_p - C_V}\,(p_1V_1 - p_2V_2).$$

Empleando el factor adiabático $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$, llegamos a una nueva expresión:

$$A = \frac{1}{\gamma - 1}\,(p_1V_1 - p_2V_2). \quad (60)$$

Realicemos la sustitución: $p_1V_1 = RT_1$ y $p_2V_2 = RT_2$. Entonces

$$A = \frac{R}{\gamma - 1}\,(T_1 - T_2). \quad (61)$$

Es importante advertir que el trabajo de expansión, cuyo valor puede ser calculado por medio de las fórmulas de (59) a (61) durante el proceso adiabático se ejecuta excepcionalmente debido a la disminución de la energía interna del sistema, mientras el trabajo de compresión se consume completamente en el aumento de la energía interna, ya que está ausente cualquier otro intercambio de energía entre el sistema y el medio ambiente.

Para la comparación se presenta en la fig. 3 la imagen gráfica del trabajo de expansión, realizado por un gas ideal en los procesos *isocoro, isobárico, isotérmico* y *adiabático*. Evidentemente, el mayor trabajo tiene lugar a $p = \text{const}$, después a $T = \text{const}$, luego

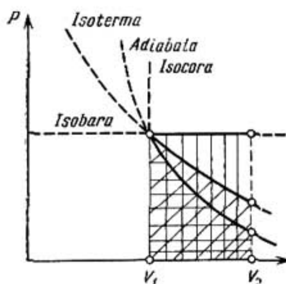



Fig. 3. Representación gráfica del trabajo de expansión de un gas ideal desde el volumen $V_1$ hasta $V_2$

a $dQ = 0$ y el menor, a $V = \text{const}$. Esto mismo tiene lugar también para el trabajo de compresión durante el regreso del gas al estado inicial con una sola diferencia que su magnitud será negativa.

## § 5. Capacidad calorífica y formas de su expresión

La capacidad calorífica es una de las más importantes características de la sustancia.

De la ecuación (3) del primer principio de la termodinámica $dQ = dU + dA$ se deduce, que

$$\frac{dQ}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{dA}{dT}. \tag{62}$$

La magnitud

$$C = \frac{dQ}{dT} = \frac{dQ}{dt} \tag{63}$$

se denomina *capacidad calorífica*. La capacidad calorífica muestra qué cantidad de calor se necesita suministrar al cuerpo para la elevación prefijada de su temperatura. En el caso dado la magnitud de la capacidad calorífica se determina como la cantidad de calor (diferencialmente infinitesimal), que es necesaria para la variación diferencialmente infinitesimal del grado de calentamiento del cuerpo. Esta es la así denominada *capacidad calorífica verdadera*.

Frecuentemente se emplea la magnitud de *capacidad calorífica media*

$$\overline{\overline{C}} = \frac{Q}{t_2 - t_1}. \tag{64}$$

Es fácil ver que la capacidad calorífica media es igual a la cantidad de calor necesaria para calentar el cuerpo 1° con la particularidad de que $t_2$ y $t_1$ son los valores de la temperatura inicial y final del cuerpo.

Si $t_1 = 0$°C y $t_2$ se hace igual a $t$, entonces la ecuación (63) se simplifica:

$$\overline{C} = \frac{Q}{t} \tag{65}$$

y la magnitud $\overline{C}$ se denominará capacidad calorífica media en el intervalo de temperatura desde 0° hasta $t$, °C.

Según la cantidad de sustancia a que se refiere la capacidad calorífica a examinar, se diferencian el calor específico (a 1 g), la capacidad calorífica atómica (a 1 átomo-g) o molecular (a 1 mol de sustancia). Las dimensiones de cada una de estas capacidades caloríficas son diferentes: la de la específica es cal/(g·°C); la de la atómica es cal/(átomo-g·°C) y la de la molecular es cal/(mol·°C).

Como la magnitud $Q$ depende del camino del proceso, entonces también de éste dependerá la magnitud de la capacidad calorífica. En general, con gran frecuencia se emplea la capacidad calorífica a volumen constante $C_V$ (capacidad calorífica isocora) y la capacidad calorífica a presión constante $C_p$ (capacidad calorífica isobárica), es decir,

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{dQ_V}{dT} \tag{66}$$

y

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \frac{dQ_p}{dT}. \tag{67}$$

Aquí: la ecuación (66) es obtenida de la ecuación (62) y (63) para $V = \text{const}$ (siendo $dA = 0$), y la ecuación (67) es obtenida análogamente, pero para $p = \text{const}$ (aquí la función $H$ se diferencia de la $U$ en la magnitud del trabajo realizado).

### *Relación entre $C_p$ y $C_V$*

Como ya fue establecido por la ecuación (27), la relación entre $C_p$ y $C_V$ para el mol de un gas ideal se expresa así:

$$C_p - C_V = R. \tag{68}$$

Para el estado sólido la diferencia entre $C_p$ y $C_V$ es insignificante, sin embargo, la relación se representa por una ecuación más compleja *).

$$C_p - C_V = T\frac{\alpha^2}{\varkappa}V_0,$$

*) Para la deducción de esta correlación se exige la utilización del segundo principio de la termodinámica; nosotros aceptamos la ecuación sin demostración.

donde $\alpha$ es el coeficiente a presión constante de expansión térmica;
$\varkappa$, el coeficiente isotérmico de compresión;
$V_0$, el volumen molar a 0 K;
$T$, la temperatura.
Entonces

$$\alpha = \frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \qquad (69)$$

y

$$\varkappa = -\frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T . \qquad (70)$$

*Leyes empíricas de las capacidades caloríficas*

De las numerosas correlaciones empíricas que se proponen para el cálculo de la capacidad calorífica de los cuerpos sólidos, para los cálculos aproximados la regla de Dulong y Petit se emplea con mayor frecuencia así como también la regla de Neimann-Kopp (conocida bajo la denominación de regla de aditividad).

Ambas reglas son válidas sólo aproximadamente, además tienen muchas excepciones.

Dulong y Petit formularon la regla, según la cual la capacidad calorífica atómica de los elementos en estado sólido, es decir, el producto de la masa atómica del elemento $A$ por su calor específico $c$ es una magnitud aproximadamente igual para todos los elementos y por término medio

$$Ac = 6{,}2 \div 6{,}4 \text{ cal/(átomo-g}\cdot{}^\circ\text{C)}. \qquad (71)$$

En la formulación de esta regla no se toma en cuenta la considerable acción de la temperatura sobre capacidad calorífica, sin embargo, se acostumbra a relacionarla a un pequeño intervalo de la temperatura ambiente. Los cálculos experimentales dan para el cadmio, el galio, el calcio, el talio, el plomo y el indio los siguientes valores para sus capacidades caloríficas atómicas a la temperatura ambiente, cal/(átomo-g·°C): 6,22; 6,23; 6,26; 6,29; 6,32 y 6,39, respectivamente. Estos ejemplos confirman la regla de Dulong y Petit. Excepciones a ésta las constituyen elementos tales, como el boro, el carbono, el silicio, el antimonio y algunos otros.

La regla de aditividad formulada por Neimann y Kopp, permite calcular aproximadamente la capacidad calorífica de los compuestos químicos. Según esta regla, la capacidad calorífica molecular de los compuestos químicos en estado sólido, es decir, el producto de la masa molecular por el calor específico, es igual a la suma de las capacidades caloríficas atómicas de los elementos que constituyen el compuesto dado. Tomando en consideración la regla de Dulong y Petit para el compuesto que consta de $n$ átomos, se puede escribir

$$Mc = n\,(6{,}2 \div 6{,}4) \text{ cal/(mol}\cdot{}^\circ\text{C)}. \qquad (72)$$

Por ejemplo, nos interesa la capacidad calorífica de un compuesto químico complejo, por ejemplo, criolita $Na_3AlF_6$ o $AlF_3 \cdot 3NaF$. La molécula de este compuesto consta de diez átomos. Por consiguiente, la capacidad calorífica molecular de la criolita será aproximadamente igual a $6,3 \cdot 10 = 63$ cal/(mol·°C).

Los valores de la capacidad calorífica de la criolita determinados experimentalmente a temperatura ambiente, constituyen (según los datos de diferentes autores), cal/(mol·°C): 51,60; 51,64 y 52,30. Estos valores se diferencian del valor 62 cal/(mol·°C) calculado en +16,8; +16,7 y +15,6%, respectivamente.

El cálculo de los valores de las capacidades caloríficas moleculares para los compuestos FeSi ($6,3 \times 2 = 12,6$), $Hg_2Cl_2$ ($6,3 \times 4 = 25,2$), $Sb_2S_3$ y $Ca_2Te_3$ ($6,3 \times 5 = 31,5$), así como también para $CaWO_4$ [$6,3 \times 6 = 37,8$ cal/(mol·°C)], al compararlos con los datos experimentales (11,4; 28,3; 29,5; 38,8 y 36,8 cal/(mol·°C), da la siguiente discrepancia: +10,5; −10,9; +6,8; −18,8 y +2,7%, respectivamente.

Para los cálculos termodinámicos aproximados frecuentemente tal grado de exactitud (hasta ±20%) resulta suficiente.

### *Variación de la capacidad calorífica con la temperatura*

La temperatura influye considerablemente en la magnitud de la capacidad calorífica y esta influencia es diferente en los diferentes intervalos de temperatura. Cualitativamente el carácter de la varia-

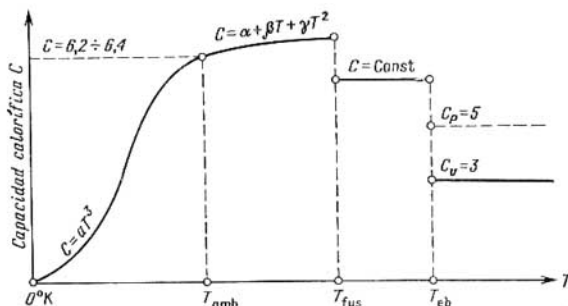



Fig. 4. Esquema de la variación de la capacidad calorífica con la temperatura

ción de la capacidad calorífica con la temperatura para los metales sin transformaciones en estado sólido, se presenta en la fig. 4. Por el eje de las abscisas se traza la temperatura según la escala de Kelvin y se marcan los puntos que corresponden a la temperatura ambiente ($T_{amb}$), a la temperatura de fusión ($T_{fus}$) y a la temperatura

de ebullición ($T_{eb}$). Por el eje de las ordenadas se trazan los valores de la capacidad calorífica verdadera $C$, que se refiere al átomo-gramo del metal a examinar. Puesto que la diferencia de las capacidades caloríficas $C_p$ y $C_V$ para los estados sólido y líquido es insignificante, en estos casos esta circunstancia no la tomamos en consideración.

Para los metales en estado sólido en la zona de bajas temperaturas es característica la dependencia de la capacidad calorífica en función de la temperatura, representada gráficamente con la curva que corresponde a la ecuación de la parábola cúbica. Con la disminución de la temperatura la capacidad calorífica decae rápidamente, y al aproximarse la temperatura al cero absoluto, la capacidad calorífica tiende asintóticamente a tomar valor nulo.

Con el aumento de la temperatura la capacidad calorífica crece bruscamente. La dependencia entre la capacidad calorífica y la temperatura en esta zona de las temperaturas (desde 0 K) en la mayoría de los casos puede interpretarse por la ecuación semiempírica de Debye:

$$C_V = aT^3, \tag{73}$$

en la cual el factor de proporcionalidad $a$ depende de la naturaleza del metal examinado.

En la zona de la temperatura ambiente ($T_{amb}$) la capacidad calorífica toma el valor que se determina por la regla de Dulong y Petit.

El consiguiente aumento de la temperatura por encima de $T_{amb}$ hasta $T_{fus}$ provoca el aumento continuo de la capacidad calorífica hasta los valores de 7 a 8 cal/(átomo-g·°C). Esta zona de temperaturas es la que presenta el mayor interés práctico. La dependencia entre la capacidad calorífica y la temperatura en este intervalo, en general, se acostumbra expresar con ayuda de las ecuaciones empíricas que tienen la forma de series exponenciales:

$$C = \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \ldots \tag{74}$$

Ya que la exactitud es del todo suficiente, frecuentemente nos limitamos con tres términos de la serie exponencial, es decir, por el término que contiene $T^2$; entonces la ecuación toma la forma de la ecuación de la parábola:

$$C = \alpha + \beta T + \gamma T^2. \tag{75}$$

A veces se puede reducir la serie a dos términos; entonces la dependencia se expresa por la ecuación lineal:

$$C = \alpha + \beta T. \tag{76}$$

Si a las temperaturas relativamente bajas la curvatura aumenta, mientras que a altas temperaturas la dependencia de la capacidad calorífica adquiere una forma casi lineal, entonces, según la propuesta

de Kelly, se emplea la ecuación del tipo

$$C = \alpha + \beta T + \gamma T^{-2}, \tag{77}$$

que describe más exactamente la dependencia indicada.

En las ecuaciones de la dependencia entre la capacidad calorífica y la temperatura la última puede ser expresada tanto según la escala de Kelvin

$$C = f(T),$$

como por la escala de Celsius

$$C = \varphi(t).$$

En vista de que $T$ K y $t$°C se diferencian entre sí en una magnitud constante igual a 273° (0°C = 273 K), entonces las ecuaciones en este caso distinguirán sólo en los valores de los coeficientes.

La capacidad calorífica para el estado líquido se caracteriza por un valor que en la mayoría de los casos es menor que el de la capacidad calorífica para el estado sólido. Empleando las mediciones calorimétricas exactas de las capacidades caloríficas fue demostrado que la variación de la temperatura del líquido hasta la misma ebullición prácticamente no ejerce influencia en la magnitud de la capacidad calorífica, y ésta se conserva constante.

En vista de que la mayoría de los metales en estado gaseoso son monoatómicos, entonces sus capacidades caloríficas se determinan por medio de las siguientes magnitudes:

$$C_V = 3 \quad \text{y} \quad C_p = 5 \text{ cal/(átomo-g} \cdot \text{°C)}.$$

*Relación entre las capacidades caloríficas verdadera y media*

Se distinguen la capacidad calorífica media que se refiere a la variación de la temperatura en cierta magnitud finita y es igual a la relación de la cantidad de calor suministrado a la correspondiente variación de la temperatura:

$$\bar{\bar{C}} = \frac{Q}{t_2 - t_1}, \quad \text{o} \quad \bar{C} = \frac{Q}{t},$$

y la capacidad calorífica verdadera que corresponde a la variación infinitesimal de la temperatura

$$C = \frac{dQ}{dt}.$$

La dependencia entre la capacidad calorífica y la temperatura para los intervalos de las temperaturas ambientes, medias y altas se expresa por ecuaciones empíricas en forma de la serie exponencial. Empleemos las letras del alfabeto griego ($\alpha$, $\beta$, $\gamma$) para los coeficientes en las ecuaciones de la capacidad calorífica verdadera, y para los

coeficientes de las ecuaciones de la capacidad calorífica media, las letras del alfabeto latino ($a$, $b$ y $c$).

Aclaremos las condiciones de la transformación de las ecuaciones de las capacidades caloríficas verdaderas en las de la capacidad calorífica media. Por ejemplo, si conocemos la ecuación de la capacidad calorífica verdadera

$$C = \alpha + \beta t + \gamma t^2,$$

y es necesario obtener la ecuación para la capacidad calorífica media en el intervalo de temperaturas desde $t_1$ hasta $t_2$, entonces la transformación se realiza de la siguiente manera. Es conocido que

$$\overline{\overline{C}} = \frac{Q}{t_2 - t_1} \quad \text{y} \quad C = \frac{dQ}{dt},$$

Por consiguiente,

$$dQ = C\,dt \quad \text{y} \quad Q = \int C\,dt.$$

Entonces

$$\overline{\overline{C}} = \frac{Q}{t_2 - t_1} = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} C\,dt = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} (\alpha + \beta t + \gamma t^2)\,dt =$$

$$= \frac{1}{t_2 - t_1} \left[ \alpha (t_2 - t_1) + \frac{\beta}{2} (t_2^2 - t_1^2) + \frac{\gamma}{3} (t_2^3 - t_1^3) \right] =$$

$$= \alpha + \frac{\beta}{2} (t_1 + t_2) + \frac{\gamma}{3} (t_1^2 + t_1 t_2 + t_2^2). \tag{78}$$

De este modo, para pasar de la ecuación de la capacidad calorí fica verdadera a la de la capacidad calorífica media en el intervalo de temperaturas desde $t_1$ hasta $t_2$, es necesario disminuir los coeficientes de la ecuación una, dos y tres veces, respectivamente, en el primer exponente sustituir la temperatura por la suma $(t_1 + t_2)$, y la temperatura al cuadrado sustituir por el cuadrado incompleto de esta suma $(t_1^2 + t_1 t_2 + t_2^2)$.

Si de la ecuación de la capacidad calorífica verdadera

$$C = \alpha + \beta t + \gamma t^2$$

es necesario pasar a la de la capacidad calorífica media para el intervalo de temperatura desde 0 hasta $t$°C, entonces la relación (78) obtenida se simplifica, cuando $t_1 = 0$ y $t_2$ toma el valor $t$. Por consiguiente, tenemos

$$\overline{C} = \frac{Q}{t} = \frac{1}{t} \int_0^t C\,dt = \frac{1}{t} \int_0^t (\alpha + \beta t + \gamma t^2)\,dt =$$

$$= \frac{1}{t} \left( \alpha t - \frac{\beta}{2} t^2 + \frac{\gamma}{3} t^3 \right) = \alpha + \frac{\beta}{2} t + \frac{\gamma}{3} t^2. \tag{79}$$

En este caso, para pasar de una ecuación a la otra, es suficiente variar los valores de los coeficientes. Si la ecuación de la capacidad calorífica verdadera tiene el aspecto

$$C = \alpha + \beta t + \gamma t^2,$$

y la ecuación de la capacidad calorífica media tiene el aspecto

$$\bar{C} = a + bt + ct^2,$$

entonces la relación de los coeficientes $\alpha$, $\beta$ y $\gamma$ con los coeficientes $a$, $b$, $c$ se expresa así:

$$a = \alpha, \quad b = \frac{\beta}{2}; \quad c = \frac{\gamma}{3} \quad \text{ó} \quad \alpha = a, \quad \beta = 2b; \quad \gamma = 3c. \qquad (80)$$

De aquí se deduce que $a = \alpha$, $b < \beta$ y $c < \gamma$; por consiguiente, la capacidad calorífica media, determinada para el intervalo de

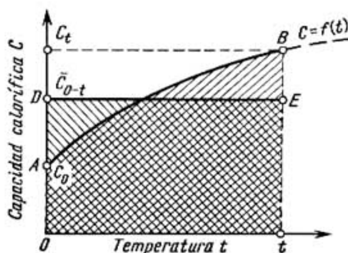



Fig. 5. Aclaración de la correlación entre la capacidad calorífica media $\bar{C}$ y verdadera $C$

temperatura desde 0 hasta $t$°C, siempre será menor que la capacidad calorífica verdadera a la temperatura $t$. Esto es fácil demostrar gráficamente. La dependencia de la capacidad calorífica verdadera se representa en la fig. 5 por la curva $AB$. El área delimitada por esta curva y el eje $t$ es la magnitud del calor que se consume en el calentamiento desde 0 hasta la temperatura de $t$°C. La capacidad calorífica media en el intervalo de temperatura dado no depende de la temperatura y se representa por una recta horizontal, elegida así, que la superficie dispuesta bajo ésta también corresponda al calor que se consume en el calentamiento desde 0 hasta $t$°C. Habiendo llevado a la práctica estas construcciones, nos cercioramos de que $c > \bar{c}$.

### *Determinación experimental de las capacidades caloríficas*

Se conocen muchos procedimientos diferentes para determinar las capacidades caloríficas. En general, los ensayos calorimétricos dan sólo las capacidades caloríficas medias, ya que la diferencia experimental de temperaturas es siempre finita. Detengámonos en el procedimiento más simple de medición de la capacidad calorífica media de los cuerpos sólidos y líquidos empleando el método de las mezclas.

Las mediciones se hacen con ayuda de una instalación calorimétrica, cuyo esquema de principio está representado en la fig. 6. Determinada cantidad de sustancia cuya capacidad calorífica se desea investigar se suelda en la ampolla *1*, de la cual previamente se bombea el aire. Como material de la ampolla puede servir la plata, el platino, el cuarzo y otros. Después, en el interior del horno eléctrico *2*, se suspende la ampolla con la sustancia y se calienta hasta la temperatura necesaria, cuya magnitud se controla con el termopar instalado en el horno. Cuando se establezca la temperatura constante, se quema el alambre que mantiene la ampolla, después de lo cual ésta cae libremente en el calorímetro

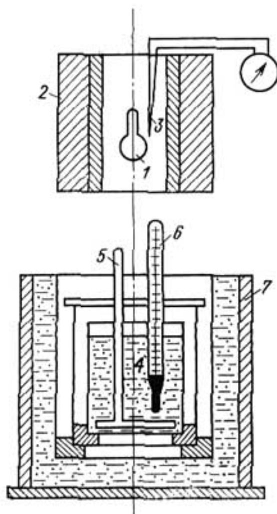



Fig. 6. Esquema de la instalación calorimétrica para la determinación de las capacidades caloríficas de los cuerpos sólidos y líquidos a estas temperaturas:

*1*, ampolla con sustancia a investigar, *2*, horno, *3*, termopar, *4*, vaso calorimétrico, *5*, agitador, *6*, termómetro, *7*, revestimiento del calorímetro

ubicado bajo el horno. La parte principal del calorímetro es el vaso metálico de paredes delgadas *4* con líquido calorimétrico (en general, para este fin sirve el agua). El vaso está protegido de las pérdidas no uniformes de calor por un revestimiento de cobre *7*. El calor de la sustancia que se encuentra en la ampolla se transmite al líquido calorimétrico hasta igualar sus temperaturas. La agitación del líquido con la mezcladora *5* facilita la rápida obtención del equilibrio térmico en el calorímetro. Con ayuda del termómetro de precisión *6* se determina el aumento de la temperatura.

La cantidad de calor que transmite la muestra al calorímetro se determina del siguiente modo:

$$Q = \Delta t \sum_i \bar{\bar{c}}_i m_i;$$

donde $\Delta t$ es el cambio de temperatura del calorímetro (fig. 7);

$\sum c_i m_i$, la capacidad calorífica total de todas las partes del calorímetro.

Después se determina el calor específico medio:

$$\bar{\bar{c}} = \frac{Q}{m\,(t_1 - t_2)}$$

o la capacidad calorífica atómica (molecular) media:

$$\overline{\overline{C}}=\frac{Q}{n\,(t_1-t_2)}\,,$$

donde $m$ es la masa de la muestra ($n$, el número de átomos-gramo (moles) en la muestra); $t_1$, la temperatura inicial y $t_2$, la temperatura final (establecida) de la muestra. Frecuentemente se denomina al calorímetro descrito, calorímetro de mezcla.

Si se establece en el calorímetro la temperatura del hielo derritiéndose, es decir, 0 °C, entonces tal calorímetro lleva la denominación de calorimetro de hielo. En este caso el «líquido» calorimétrico es una mezcla de agua con hielo,

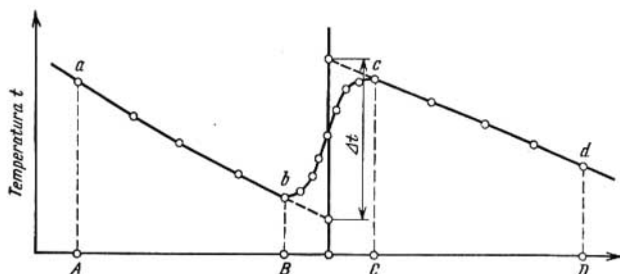



Fig. 7. Método gráfico de la introducción de la corrección en el intercambio de calor durante las pruebas calorimétricas

y la cantidad de calor transmitido al calorímetro se determina mediante medición directa o indirecta de la disminución del volumen durante el derretimiento del hielo.

A veces, del líquido calorimétrico sirve un bloque de cobre con una cavidad taladrada para la recepción de la ampolla. Gracias a la alta conductibilidad térmica la temperatura en tal bloque se iguala rápidamente. La temperatura se mide con ayuda de varios termopares, cuyas extremidades frías se ponen en el bloque de cobre, y las calientes, en el horno. Así es el mecanismo de principio del calorímetro de cobre.

En las determinaciones calorimétricas surgen errores e inexactitudes, condicionadas principalmente por el intercambio de calor del aparato con el medio ambiente. Sin embargo, el procedimiento de determinación empleado para hallar el cambio de temperatura en el calorímetro permite introducir correcciones para el intercambio de calor.

Con mayor frecuencia se emplean los métodos gráficos para determinar el cambio de temperatura verdadero en el calorímetro. Para este fin se realiza la anotación de las indicaciones de la temperatura tanto hasta el lanzamiento de la ampolla al calorímetro, como transcurrido cierto tiempo después del lanzamiento. Las observaciones se incluyen en una tabla y, después, se trazan en la gráfica (fig. 7). En el caso en cuestión, el eje de las abscisas es el del tiempo, y el eje de ordenadas, el de la temperatura. Uniendo los puntos obtenidos en la gráfica por una línea suave, obtenemos una curva que puede ser dividida en tres partes: *ab*, *bc* y *cd*; cada una de estas partes corresponde a un determinado período del experimento.

En el período preliminar (*AB*) se fija la ley, según la cual varía la temperatura del calorímetro a causa de la influencia térmica del medio. En el gráfico la inclinación de la línea *ab* en este período evidencia que, en el caso dado, el calorímetro se enfría lentamente (también es posible el caso inverso cuando el

calorímetro se calienta lentamente). En seguida después del lanzamiento de la ampolla empieza el período siguiente, que es el principal del experimento (*BC*). En este período varía muy rápidamente la temperatura y se debe fijarla generalmente dentro de intervalos menores de tiempo. La duración del período principal del experimento se procura reducir con los más diferentes medios. El momento en que se establece de nuevo una ley determinada de variación de la temperatura del calorímetro, se considera como el final del período principal. En nuestro gráfico este período del experimento está señalado con el segmento *CD*, y la inclinación de la curva *cd* corresponde al caso cuando el calorímetro se enfría.

La elaboración del gráfico obtenido se reduce a lo siguiente. El período principal del experimento se divide en dos partes iguales y por su centro se restablece la perpendicular. Después, se prolongan las curvas *ab* y *cd* hasta la intersección con esta perpendicular. La distancia entre los puntos obtenidos corresponde a un cambio tal de temperatura el que tendría lugar, si se lograra reducir hasta cero la duración de establecimiento del equilibrio térmico en el calorímetro y, por consiguiente, también eliminar en este período la influencia del intercambio de calor del calorímetro con el medio ambiente. De esto modo se determina el valor verdadero del cambio de temperatura.

Se emplean también otros métodos para determinar el cambio de temperatura.

Obtenidos los valores de las capacidades caloríficas medias para los diferentes intervalos de temperatura, se comienza a determinar la ecuación que expresa la dependencia entre la capacidad calorífica y la temperatura. Supongamos que los valores encontrados para las capacidades caloríficas son iguales a $\overline{C}_1$, $\overline{C}_2$ y $\overline{C}_3$ y las correspondientes temperaturas de calentamiento de la ampolla antes del lanzamiento al calorímetro, $t_1$, $t_2$ y $t_3$. El calorímetro es de hielo. Es necesario representar las dependencias de la capacidad calorífica media en función de la temperatura por medio de la ecuación en forma de la serie exponencial

$$\overline{C}=a+bt+ct^2.$$

Sustituyendo en esta ecuación los valores de $t$ iguales a $t_1$, $t_2$ y $t_3$, obtenemos $\overline{C}_1$, $\overline{C}_2$ y $\overline{C}_3$, respectivamente.

Esto permite plantear el sistema de tres ecuaciones con tres incógnitas:

$$\overline{C}_1=a+bt_1+ct_1^2;$$
$$\overline{C}_2=a+bt_2+ct_2^2; \quad \overline{C}_3=a+bt_3+ct_3^2. \qquad (81)$$

Los coeficientes de la ecuación en forma de la serie exponencial $a$, $b$ y $c$ son incógnitas. Resolviendo el sistema de ecuaciones (81), obtenemos los valores concretos de estos coeficientes. Después, empleando las correlaciones (80), pasamos de la ecuación de la capacidad calorífica media a la de la capacidad calorífica verdadera.

La calorimetría por el método de las mezclas se complica mucho al medir los pequeños efectos térmicos (porciones de cal/g) o durante la medición en la zona de temperaturas altas (encima de 2000 K). A bajas temperaturas resulta más sensible y seguro el método de calorimetría de las transformaciones inversas.

Los métodos de calorimetría adiabática resultan más perfectos. Estos se fundamentan en el calentamiento gradual de la muestra por corriente eléctrica con una cantidad controlada del calor de Joule conducido. La temperatura de la muestra se eleva. Así se logra aproximarse con una exactitud suficiente a la determinación de la capacidad calorífica verdadera, especialmente si se disminuyen la cantidad de calor comunicado a la muestra y el intervalo de temperatura de calentamiento de ésta. Las pérdidas de calor en el medio ambiente se excluyen con la creación de condiciones adiabáticas de calentamiento. La temperatura de la muestra puesta dentro del vaso que se calienta, durante el calentamiento a una velocidad determinada, resulta ora algo superior, ora inferior a la del vaso. Al pasar unos lapsos determinados sus temperaturas se igualan, lo que corres-

ponde a las condiciones adiabáticas (más exactamente seudoadiabáticas). Entonces se calcula la capacidad calorífica verdadera por la fórmula:

$$C = \frac{W}{m \frac{dt}{d\tau}},$$

donde $W$ es la potencia de la espiral de caldeo dentro de la muestra;
$m$, la masa de la muestra;
$\frac{dt}{d\tau}$, la velocidad de variación de la temperatura de la muestra.

La precisión de la determinación de la capacidad calorífica con este método depende mucho de la corrección del mantenimiento de los regímenes prefijados del calorímetro: de la velocidad de calentamiento, de la diferencia mínima de temperaturas al establecer las condiciones adiabáticas, etc. Todo esto predetermina la necesidad de la automatización de las mediciones. Los calorímetros adiabáticos automáticos se diferencian por el procedimiento de regulación de los impulsos de alimentación de la potencia eléctrica y por el método del control de las correcciones debidas a la inobservancia de las condiciones adiabáticas de la medición:

$$C = \alpha + \beta t + \gamma t^2.$$

## § 6. Termoquímica como parte de la termodinámica

En el transcurso de las reacciones químicas tiene lugar una profunda variación de la sustancia, que va acompañada o bien de absorción, o bien de desprendimiento de energía. En la mayoría de los casos esta energía es calorífica. El conocimiento de los valores de los efectos térmicos que acompañan las reacciones permite dirigirlas conscientemente, variando del modo correspondiente, las condiciones externas del medio.

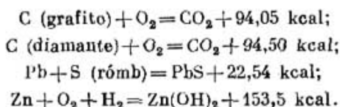
La termoquímica es una disciplina que se ocupa del estudio experimental de los efectos térmicos de las reacciones químicas. El surgimiento de la termoquímica tuvo lugar mucho tiempo antes de la fundación de la termodinámica y su aplicación a las transformaciones químicas, la termodinámica química. Al principio fue una parte de la química que se ocupaba del estudio de los efectos térmicos de las reacciones químicas. En la actualidad la termoquímica constituye una amplia parte de la termodinámica química que posee un material experimental en cuanto a los calores de reacciones y que se ocupa de su sistematización y de la formulación de las leyes generales. A causa de la herencia histórica se conservaron en la termoquímica ciertos conceptos y designaciones que se diferenciaban de aquellos, que posteriormente, en el período de desarrollo independiente de la termoquímica y de la termodinámica, fueron introducidos en esta última.

Es especialmente importante prestar atención al hecho de que en la termoquímica, al designar los efectos térmicos, se emplean signos opuestos a aquellos que hemos empleado hasta ahora. Así, por ejemplo, aquel calor que se le comunica al sistema y es absorbido por éste, en termoquímica se considera negativo, mientras el calor

que se desprende del sistema se toma por positivo. Por eso durante el examen termoquímico de los efectos térmicos empleemos la designación $\widetilde{Q}$, a diferencia de la $Q$ admitida en la termodinámica. De este modo, entre las designaciones termoquímicas y termodinámicas se establece la siguiente correlación:

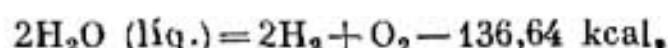
$$\widetilde{Q} = -Q, \quad \text{o} \quad -\widetilde{Q} = Q. \tag{82}$$

Según el balance térmico la diversidad de transformaciones químicas se puede dividir en dos grupos: reacciones que transcurren con desprendimiento de calor, *exotérmicas*, y reacciones que transcurren con absorción de calor, *endotérmicas*. A las reacciones exotérmicas atañe la mayoría de las reacciones de formación de los compuestos químicos a partir de sustancias simples, por ejemplo:



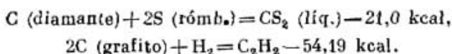
$$C\ (\text{grafito}) + O_2 = CO_2 + 94{,}05\ \text{kcal};$$
$$C\ (\text{diamante}) + O_2 = CO_2 + 94{,}50\ \text{kcal};$$
$$Pb + S\ (\text{rómb}) = PbS + 22{,}54\ \text{kcal};$$
$$Zn + O_2 + H_2 = Zn(OH)_2 + 153{,}5\ \text{kcal}.$$

A *las reacciones endotérmicas pertenece* la *mayoría* de las reacciones de disociación de compuestos químicos en sustancias simples, por ejemplo,



$$2H_2O\ (\text{líq.}) = 2H_2 + O_2 - 136{,}64\ \text{kcal},$$

así como también algunas otras reacciones:



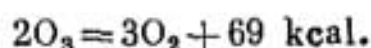
$$C\ (\text{diamante}) + 2S\ (\text{rómb.}) = CS_2\ (\text{líq.}) - 21{,}0\ \text{kcal},$$
$$2C\ (\text{grafito}) + H_2 = C_2H_2 - 54{,}19\ \text{kcal}.$$

Existen reacciones que van acompañadas de desprendimiento o de absorción de una infinitesimal cantidad de calor, y el efecto térmico, en ciertas condiciones, puede hacerse casi nulo, por ejemplo,



$$KI + I_2 = KI_3 + 0{,}8\ \text{kcal}.$$

El registro de las reacciones químicas con la indicación del efecto térmico de la reacción recibió la denominación de ecuaciones termoquímicas. Así, para la reacción de formación o de disociación del ozono tenemos:

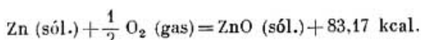


$$2O_3 = 3O_2 + 69\ \text{kcal}.$$

Esta ecuación termoquímica muestra que durante la disociación *de dos moles de ozono se desprenden* 69 kcal *o que formándose dos* moles de ozono de tres moles de oxígeno se absorben 69 kcal de calor.

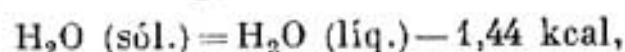
En general, los efectos térmicos en las reacciones de formación de un compuesto químico prefijado a partir de sustancias simples, se calculan en un mol del producto de la reacción y los coeficientes se eligen así que sea igual a la unidad el coeficiente de la fórmula del producto principal registrado en la parte izquierda de la ecuación.

Por ejemplo:

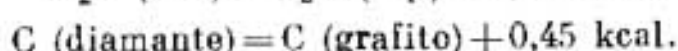


$$Zn\ (sól.) + \frac{1}{2}\ O_2\ (gas) = ZnO\ (sól.) + 83{,}17\ kcal.$$

Sobre el desprendimiento o sobre la absorción de calor en una u otra reacción química influyen notablemente fenómenos tales, como el paso de las sustancias reaccionantes de un estado físico a otro, ya que todos los pasos semejantes se relacionan con absorción o desprendimiento de energía:



$$H_2O\ (sól.) = H_2O\ (líq.) - 1{,}44\ kcal,$$



$$C\ (diamante) = C\ (grafito) + 0{,}45\ kcal.$$

Por eso las ecuaciones termoquímicas deben contener la indicación en estado físico de los productos de la reacción y para las sustancias cristalinas, la indicación en su modificación si éstas pueden existir en varias modificaciones.

Con las ecuaciones termoquímicas se puede ejecutar operaciones algebraicas: pasar los términos de un miembro de la ecuación al otro, adicionar las ecuaciones, sustraerlas unas de otras, etc.

*Relación entre los efectos térmicos de la reacción a volumen y a presión constantes*

Cuando la reacción química transcurre a volumen constante, entonces el sistema no trabaja contra la fuerza de la presión externa. En este caso $A = 0$, y, según el primer principio de la termodinámica:

$$Q = U_2 - U_1 = \Delta U.$$

Tomando en consideración las designaciones termoquímicas para la reacción a $V = \text{const}$

$$\overline{Q}_V = -Q_V = -(U_2 - U_1) = -\Delta U, \qquad (83)$$

es decir, el calor desprendido por el sistema ($\overline{Q}_V$ o $-Q_V$) es igual a la disminución de su energía interna ($-\Delta U$) durante el paso del estado inicial con gran reserva de energía ($U_1$) al estado con menor reserva de energía ($U_2$).

Si la reacción química transcurre a presión constante, entonces el sistema producirá trabajo de expansión. En este caso $A = P\,(V_2 - V_1)$ y, según el primer principio de la termodinámica:

$$Q = U_2 - U_1 + p\,(V_2 - V_1). \qquad (84)$$

Después, teniendo en cuenta las designaciones termoquímicas, para el transcurso de la reacción a $p = \text{const}$ obtenemos

$$\overline{Q}_p = -Q_p = -(U_2 - U_1) - p\,(V_2 - V_1) \qquad (85)$$

o

$$\overline{Q}_p = (U_1 + pV_1) - (U_2 + pV_2) = -(H_2 - H_1) = -\Delta H. \qquad (86)$$

La suma $U + pV$, designada por nosotros mediante la letra $H$, recibió la denominación de *entalpía*. Esta es la función termodinámica la cual, al igual que la energía interna, es función de estado y su diferencial es total. De este modo, para esta función

$$\oint dH = 0. \tag{87}$$

Por consiguiente, el efecto térmico de la reacción química a presión constante ($\overline{Q}_p$ o $-Q_p$) es igual a la disminución de la entalpía ($-\Delta H$) al pasar del estado con entalpía ($H_1$) al estado con entalpía menor ($H_2$):

$$\overline{Q}_p = -Q_p = -(H_2 - H_1) = -\Delta H. \tag{88}$$

Sustituyendo en la ecuación (85) las expresiones $Q = -(U_2 - U_1)$, $\Delta V = V_2 - V_1$, obtenemos

$$Q_p = \overline{Q}_V - p\,\Delta V. \tag{89}$$

La magnitud $\Delta V = V_2 - V_1$ es aumento del volumen causado por incremento del número de moles de los participantes gaseosos de la reacción en $\Delta n = n_2 - n_1$. Según la ecuación de Mendeléiev—Clapeyron:

$$p\,\Delta V = \Delta n RT, \tag{90}$$

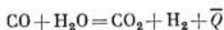
es decir,

$$\overline{Q}_p = \overline{Q}_V - \Delta n\, RT \tag{91}$$

o, en vista de que para designar los efectos térmicos frecuentemente se emplean las designaciones termodinámicas $\Delta V$ y $\Delta H$:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n RT. \tag{92}$$

De este modo, el efecto térmico a presión constante ($\overline{Q}_p$) se diferencia del efecto térmico a volumen constante ($\overline{Q}_V$) en la magnitud del trabajo realizado a cuenta del cambio del número de moles de los participantes gaseosos de la reacción ($\Delta nRT$) cuando la reacción transcurre a $p =$ const y puede tener lugar la variación del volumen del sistema*). Por ejemplo, durante la reacción



$$CO + H_2O = CO_2 + H_2 + \overline{Q}$$

el número de moles de los participantes gaseosos de la reacción no cambia y $\Delta n = 0$. Por consiguiente, el trabajo realizado es nulo ($A = 0$) y $\overline{Q}_p = \overline{Q}_V$.

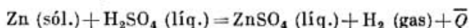
La reacción $N_2 + 3H_2 = 2NH_3 + \overline{Q}$ va acompañada de disminución del número de moles de los participantes gaseosos $\Delta n =$

---

*) Para las reacciones con los efectos térmicos infinitesimales y gran variación del número de moles de los participantes gaseosos de la reacción, los signos $\overline{Q}_p$ y $\overline{Q}_V$ pueden no coincidir.

$-2-4=-2$. Por consiguiente, la reacción va acompañada de disminución del volumen y el trabajo realizado es negativo ($A<0$). En este caso $\overline{Q}_p > Q_V$.

Por el contrario, durante la reacción



$$\text{Zn (sól.)} + H_2SO_4 \text{ (líq.)} = ZnSO_4 \text{ (líq.)} + H_2 \text{ (gas)} + \overline{Q}$$

surge un mol de gas (hidrógeno). Por consiguiente, $\Delta n = 1-0 = +1$, tiene lugar el aumento del volumen y el trabajo de expansión que se realiza es positivo ($A>0$). En este caso $\overline{Q}_p < \overline{Q}_V$.

En los sistemas compuestos sólo de sustancias líquidas o sólidas las variaciones de volumen son infinitesimales. Por eso para ellos, en general, se desprecia la diferencia entre $Q_p$ y $Q_V$ y se supone que

$$\overline{Q}_p \approx \overline{Q}_V.$$

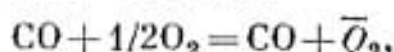
## *Ley de Hess*

En el fundamento de la termoquímica se encuentra la ley, según la cual el efecto térmico de la reacción no depende de las etapas intermedias y se determina sólo por los estados inicial y final del sistema. Esta ley fue descubierta mediante la comparación de datos experimentales y después comprobada experimentalmente por G. H. Hess (1836—1840).

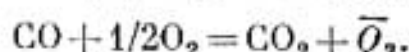
La formulación de esta ley se deduce directamente del primer principio de la termodinámica. En realidad, analizando la igualdad $\overline{Q}_V = -\Delta U$ y $\overline{Q}_p = -\Delta H$, llegamos a la conclusión: los efectos térmicos de las transformaciones que tienen lugar a $V=\text{const}$ o a $p=\text{const}$ no dependen del camino de paso de un estado a otro, en vista de que se determinan por la variación correspondiente de las funciones de estado $U$ o $H$.

De este modo, si de los productos iniciales dados se pueden obtener por diferentes métodos los productos finales prefijados, entonces, independientemente del tipo de reacciones intermedias, el efecto térmico total será el mismo. Naturalmente que esta ley es completamente exacta a condición de que los procesos transcurran a volumen constante o a presión constante.

Por ejemplo (fig. 8), el dióxido de carbono se puede obtener quemando directamente carbono en oxígeno hasta dióxido de carbono $C + O_2 = CO_2 + \overline{Q}_1$, u obteniendo primero monóxido de carbono y después quemándolo hasta dióxido:



$$CO + 1/2O_2 = CO + \overline{Q}_2,$$



$$CO + 1/2O_2 = CO_2 + \overline{Q}_3.$$

Estos dos caminos tienen el mismo estado inicial (C y $O_2$) y el mismo estado final ($CO_2$). Igualdad de estado significa la identidad total en la composición química, en condiciones de existencia (temperatura, presión, etc.), en el estado físico y en la modificación cristalina, en el grado de dispersión, etc.

Según la ley de Hess, el efecto térmico de incineración del carbono hasta dióxido de carbono debe ser igual al efecto térmico total de la combustión a través del monóxido de carbono, es decir,

$$\bar{Q}_1 = \bar{Q}_2 + \bar{Q}_3$$

La ley de Hess tiene gran valor práctico. Por ejemplo, con su ayuda se pueden establecer los efectos térmicos de unas reacciones, cuya determinación experimental presenta grandes dificultades.

Para estos fines se usan ampliamente los corolarios de la ley de Hess.

*Primer corolario*: el efecto térmico de descomposición de cualquier compuesto químico es igual, en cuanto a su magnitud absoluta, y

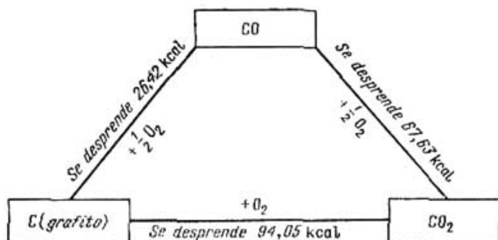



Fig. 8. Explicación esquemática de la ley de Hess en el ejemplo de la obtención del dióxido de carbono con la combustión del dióxido del carbono por diferentes métodos

opuesto, respecto a signo, al efecto térmico de formación de este compuesto.

*Segundo corolario*: si se producen dos reacciones que llevan de diferentes estados iniciales a los finales iguales, entonces la diferencia entre los efectos térmicos es el efecto térmico del paso de un estado inicial a otro.

*Tercer corolario*: si tienen lugar dos reacciones que llevan de estados iniciales iguales a los finales diferentes, entonces la diferencia entre sus efectos térmicos es el efecto térmico del paso de un estado final a otro.

### *Efectos térmicos que acompañan ciertas reacciones químicas*

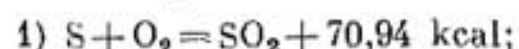
**Calor de formación.** Cuando a partir de sustancias simples se forma algún compuesto, entonces este proceso va acompañado de cierto efecto térmico. La cantidad de calor en este caso no es igual para los diferentes compuestos; además, los valores de los efectos térmicos cambian considerablemente, al variar los parámetros externos del sistema (por ejemplo, la temperatura).

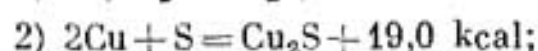
Se denomina calor de formación el efecto térmico de la reacción de formación de 1 mol del compuesto, a partir de sustancias simples. *Llámase calor de formación estándar el calor de formación del compuesto referido a la temperatura de 25°C (298 K) y a 1 atm (760 mm Hg).* Si esta magnitud es conocida, entonces el cálculo termoquímico permite determinar el calor de formación para otros valores de los parámetros de estado (véase la pág. 57).

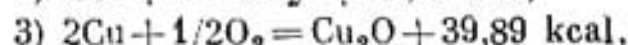
El calor de formación de un compuesto químico de sustancias simples no determina en sí las energías de enlace entre los átomos en la molécula del compuesto dado. Para este fin podría servir el calor de formación del compuesto a partir de los átomos que se diferencia mucho del calor de formación de las sustancias simples. Sin embargo, para muchas sustancias simples su calor de formación a partir de átomos libres aún está desconocido.

Los calores de formación se determinan o bien experimentalmente con ayuda de diferentes calorímetros, o bien por medio de cálculos y se insertan para los diferentes compuestos en las tablas de las magnitudes termoquímicas estándares.

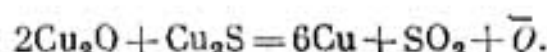
*La importancia práctica de los calores de formación consiste en* que, conociendo los calores de formación de todas las sustancias que participan en una u otra reacción, se puede calcular el efecto térmico de esta reacción. Así, según la ley de Hess, el efecto térmico de una reacción es igual a la diferencia entre la suma de los calores de formación de los productos finales y la de los calores de formación de las sustancias iniciales, teniendo en consideración los coeficientes anexos a las fórmulas de estas sustancias en la ecuación de la reacción. Esto es el *cuarto corolario* de la ley de Hess. Es necesario recordar que para aquellas reacciones, en las cuales participan sustancias simples, el calor de formación de estas sustancias se toma condicionalmente igual a cero. Por ejemplo, si se sabe que


1) $S + O_2 = SO_2 + 70{,}94$ kcal;


2) $2Cu + S = Cu_2S + 19{,}0$ kcal;


3) $2Cu + 1/2O_2 = Cu_2O + 39{,}89$ kcal,

entonces se tiene la posibilidad de determinar el efecto térmico de la reacción:


$$2Cu_2O + Cu_2S = 6Cu + SO_2 + \overline{Q}.$$

*El cálculo de los calores de formación da:*

$$1 \cdot 70{,}94 + 6 \cdot 0 - 1 \cdot 19{,}0 - 2 \cdot 39{,}8 = -27{,}66 \text{ kcal}.$$

El resultado obtenido se prueba fácilmente. Para esto es necesario restar de la primera ecuación termoquímica la segunda y la tercera duplicada.

**Calor de combustión.** Para muchos compuestos no se puede realizar su reacción de formación a partir de sustancias simples y, además, no es posible medir el calor de formación. Sin embargo, en la mayoría de los casos es posible realizar la reacción de combustión completa. El calor de combustión determinado así, tiene no menor

valor práctico para los cálculos termoquímicos, que el calor de formación.

Llámase calor de combustión el efecto térmico de la reacción de combustión completa de un mol del compuesto dado hasta los óxidos superiores. Puesto que, al variar la temperatura y la presión, el calor de combustión puede cambiarse considerablemente, entonces para los cálculos termoquímicos es importante introducir la noción sobre el calor de combustión estándar. Se denomina *calor de combustión estándar* el calor de combustión referido a condiciones normales, es decir, a 25°C (298 K) y a 1 atm (760 mm Hg).

En general la determinación de los calores de combustión se efectúa en un aparato especial, la bomba calorimétrica. En la fig. 9

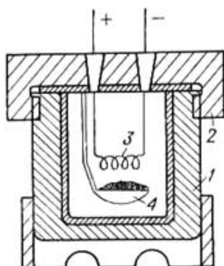



Fig. 9. Esquema de la instalación calorimétrica para la determinación de los calores de combustión de las sustancias:
*1*, cilindro de paredes gruesas, *2*, tapa que se atornilla, *3*, espiral de alambre, *4*, taza

viene dado el esquema de principio del aparato con ayuda del cual se ejecuta la determinación del calor de combustión. Para que la combustión se verifique enérgicamente, se introduce en la bomba oxígeno puro a alta presión. Ya que esta bomba debe soportar presiones apreciables, entonces ésta se hace en forma del cilindro de paredes gruesas *1* con una tapa atornillada *2*. De material sirve o bien el acero inoxidable, o bien el acero al carbono, platinado desde el interior para preservarlo contra la corrosión. En la taza *4* se pone una cantidad ya pesada de la sustancia a investigar y se enciende dejando pasar corriente eléctrica por la espiral de alambre *3*. La bomba se instala en un calorímetro y se determina la cantidad de calor que se desprende durante la combustión.

La importancia práctica de los calores de combustión consiste en el hecho de que, basándose en éstos, se puede determinar directamente los efectos térmicos de las reacciones, ya que el efecto térmico de la reacción es igual a la diferencia entre la suma de los calores de la combustión de las sustancias iniciales y la de los calores de la combustión de los productos finales, tomando en cuenta los coeficientes anexos a las fórmulas de estas sustancias en la ecuación de las reacciones. Es el *quinto corolario* de la ley de Hess.

Por ejemplo, es necesario determinar el calor de formación del metano a partir de los elementos por la reacción $C + 2H_2 = CH_4 +$

$+ Q$, si se sabe que

1) $C + O_2 = CO_2 + 94{,}05$ kcal,

2) $H_2 + 1/2O_2 = H_2O + 68{,}32$ kcal,

3) $CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O + 211{,}93$ kcal.

Realizamos el cálculo:

$$\overline{Q} = 1 \cdot 94{,}05 + 2 \cdot 68{,}32 - 1 \cdot 211{,}93 = +18{,}76 \text{ kcal.}$$

Para la comprobación del resultado obtenido se puede de la suma de la primera ecuación y de la segunda duplicada restar la tercera ecuación.

*Calor de solución*. El proceso de disolución en la gran mayoría de los casos es la superposición de dos procesos: físico y químico, ya que tiene lugar la distribución uniforme de las partículas del soluto entre las partículas del disolvente y al mismo tiempo estas partículas entran en interacción con las partículas del disolvente.

Siempre la disolución de los gases va acompañada de desprendimiento de calor.

La mayoría de los líquidos se disuelven con desprendimiento de calor. Por ejemplo, con el desprendimiento de calor se verifica la disolución de los ácidos en el agua, de los alcoholes en el agua, del ácido hipocloroso en el alcohol, del amidobenceno en xileno, etc. La disolución del bisulfuro de carbono en el alcohol y en el éter, de los ácidos acético y cianhídrico en el agua y en otros disolventes va acompañada de absorción de calor.

Como regla, la disolución de las sales va acompañada de un desprendimiento de calor, si éstas son capaces de entrar en interacción química con los disolventes y formar iones solvatados (hidratos, durante la disolución en agua); así, por ejemplo, se disuelve en agua el cloruro de calcio, el yoduro de bario, los sulfatos de sodio y cobre y otros. Mientras que las sales que no dan durante la disolución iones solvatados (hidratos), así como también las propias sustancias solvatadas se disuelven con absorción de calor.

El signo del efecto térmico se determina, evidentemente, por aquel de los procesos que predomine: o bien el proceso de destrucción de la red cristalina de la sustancia sólida que va acompañado de adsorción de calor, o bien el proceso de solvatación (hidratación), ligado con el desprendimiento de calor.

Tiene gran importancia la correlación cuantitativa de la sustancia disuelta y del disolvente. El calor de formación de las soluciones de diferente composición de los mismos componentes puede diferenciarse mucho en magnitud; al aumentar la disolución, el calor de formación de la solución se aproxima a una magnitud constante.

Por lo común se denomina calor de disolución la cantidad de calor desprendido o absorbido durante la disolución de un mol de sustancia en una cantidad de disolvente tal, con la cual el ulterior aumento del disolvente ya no provoque un cambio de la temperatura de la solución. Los valores tabulares corrientes de calores de disolución se

refieren a la disolución de un mol de sustancia en 200—400 moles (o más) de disolvente y esta condición, en caso de formación de solución acuosa, se anota del siguiente modo:



$$HCl + aq = HCl \cdot aq + 18{,}5 \text{ kcal},$$



$$KOH + aq = KOH \cdot aq + 13{,}0 \text{ kcal},$$

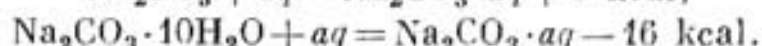


$$NH_4OH + aq = NH_4OH \cdot aq - 6{,}0 \text{ kcal}.$$

Conociendo el calor de disolución de la sal anhidra y de su hidrato, se puede, por ejemplo, determinar el calor de formación del hidrato. Así, está experimentalmente establecido que:



$$Na_2CO_3 + aq = Na_2CO_3 \cdot aq + 6 \text{ kcal},$$



$$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O + aq = Na_2CO_3 \cdot aq - 16 \text{ kcal}.$$

Por consiguiente, según la ley de Hess, la diferencia de calores de ambos procesos corresponde al calor de formación del hidrato de soda:

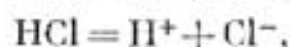


$$Na_2CO_3 + 10H_2O = Na_2CO_3 \cdot 10H_2O + 22 \text{ kcal}.$$

**Calor de neutralización.** Según la teoría de la disociación electrolítica, las moléculas de los electrólitos, es decir, las de las sales, de los ácidos y de las bases tienen la capacidad de disociarse en la solución en iones, con la particularidad de que los electrólitos fuertes se descomponen completamente:



$$KCl = K^+ + Cl^-,$$



$$HCl = H^+ + Cl^-,$$



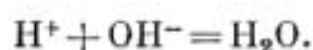
$$NaOH = Na^+ + OH^-.$$

El agua casi no se disocia en iones, por eso la neutralización de la potasa cáustica con el ácido clorhídrico $HCl + KOH = KCl + H_2O$ o se puede anotar en forma iónica así:



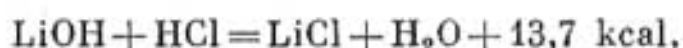
$$H^+ + Cl^- + K^+ + OH^- = K^+ + Cl^- + H_2O$$

o de otro modo, tomando en consideración la invariabilidad de los iones potasio y cloro que se encuentran en las partes izquierda y derecha de la ecuación:



$$H^+ + OH^- = H_2O.$$

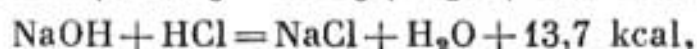
Por analogía se puede suponer que en general la neutralización mutua de las bases y los ácidos fuertes consiste en la neutralización de los iones hidrógeno y hidroxilo y, por consiguiente, el efecto térmico de todas las reacciones semejantes debe ser igual. En realidad, experimentos exactos mostraron que el calor, que se desprende durante la neutralización de las bases fuertes con los ácidos fuertes, en todos los casos es prácticamente idéntica e igual al calor de formación del agua a partir de iones



$$LiOH + HCl = LiCl + H_2O + 13{,}7 \text{ kcal},$$



$$KOH + HNO_3 = KNO_3 + H_2O + 13{,}7 \text{ kcal},$$



$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O + 13{,}7 \text{ kcal},$$



$$H^+ + OH^- = H_2O + 13{,}7 \text{ kcal}.$$

## *Dependencia entre el efecto térmico y la temperatura (ecuación de Kirchhoff)*

Muy frecuentemente es necesario conocer los efectos térmicos de las reacciones a altas temperaturas, mientras las tablas de las magnitudes termoquímicas contienen solamente los efectos térmicos estándares que se refieren a la temperatura de 25°C (298 K). El primer principio de la termodinámica permite determinar la relación de los

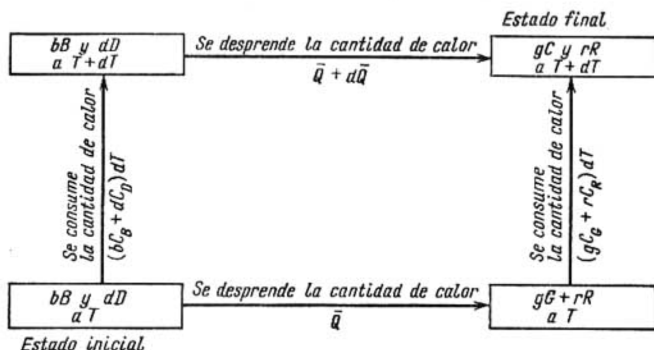
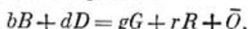



Fig. 10. Esquema para deducir la ecuación de la dependencia del efecto térmico en función de la temperatura

efectos térmicos de la temperatura y hacer los cálculos correspondientes. Imaginemos la reacción química



$$bB+dD=gG+rR+\bar{Q},$$

donde $B$ y $D$ son los productos iniciales;

$G$ y $R$, los productos finales;

$b$, $d$, $g$ y $r$, unos coeficientes estequiométricos;

$Q$ es el efecto térmico de la reacción a cierta temperatura $T$.

A cualquier otra temperatura $T+dT$ que se diferencia insignificantemente de $T$, el efecto térmico de esta reacción $\bar{Q}+dQ$ se diferencia poco de $\bar{Q}$.

Realizamos la transformación por dos caminos (fig. 10). Primero verificamos la reacción a la temperatura $T$: con esto se desprende la cantidad de calor $\bar{Q}$; después calentamos los productos finales desde $T$ hasta $T+dT$; en este caso es necesario consumir cierta cantidad de calor $(gC_G+rC_R)\,dT$. Por otro camino, primero calentamos los productos iniciales desde $T$ hasta $T+dT$ y en esto consumimos la cantidad de calor $(bC_B+dC_D)\,dT$; después realizamos la reacción a la temperatura $T+dT$; entonces se desprende la cantidad de calor $\bar{Q}+d\bar{Q}$. De este modo, ambos caminos conducen a un mismo estado;

por consiguiente, si los procesos descritos hubieron transcurrido a volumen constante o a presión constante, entonces los efectos térmicos totales en ambos caminos son iguales uno a otro:

$$\overline{Q}-(gC_G+rC_R)\,dT=-(bC_B+dC_D)\,dT+\overline{Q}-dQ. \qquad (93)$$

La reducción de términos semejantes en la ecuación (93) la conlleva a la forma

$$d\overline{Q}=[(bC_B+dC_D)-(gC_G+rC_R)]\,dT \qquad (94)$$

o

$$\frac{d\overline{Q}}{dT}=(bC_B+dC_D)-(gC_G+rC_R). \qquad (95)$$

Designando la suma de las capacidades caloríficas de los productos iniciales de la reacción por

$$\sum C_i = bC_B + dC_D, \qquad (96)$$

y la capacidad calorífica total de los productos finales de la reacción

$$\sum C_f = gC_G + rC_R, \qquad (97)$$

obtenemos

$$\frac{d\overline{Q}}{dT}=\sum C_i-\sum C_f. \qquad (98)$$

El coeficiente de temperatura del efecto térmico de la reacción es igual al cambio de la capacidad calorífica del sistema producido como resultado de la reacción dada. La ecuación (98) es la *ecuación de Kirchhoff* en la forma diferencial.

El signo del coeficiente de temperatura del efecto térmico se determina por la diferencia de las capacidades caloríficas inicial y final del sistema. Si

$$\sum C_i > \sum C_f,$$

es decir, si la capacidad calorífica del sistema se disminuye, entonces

$$\frac{d\overline{Q}}{dT}>0$$

y el crecimiento de la temperatura va acompañado de un aumento de efecto térmico. Si $\sum C_i < \sum C_f$, es decir, si la capacidad calorífica del sistema crece, entonces

$$\frac{d\overline{Q}}{dT}<0,$$

y el aumento de la temperatura va acompañado de disminución del efecto térmico. Finalmente, es posible que permanezca constante el efecto térmico de la reacción. Esto tiene lugar con

$$\sum C_i = \sum C_f,$$

cuando no varía la capacidad calorífica del sistema y

$$\frac{d\overline{Q}}{dT} = 0.$$

Si el efecto térmico está determinado a $V$ = const, entonces la variación de la capacidad calorífica también debe ser determinada a $V$ = const. Al igual que el efecto térmico a $p$ = const corresponde a la variación de la capacidad calorífica a $p$ = const. Por consiguiente:

$$\frac{d\overline{Q}_V}{dT} = \left(\sum C_i\right)_V - \left(\sum C_f\right)_V \tag{99}$$

y

$$\frac{d\overline{Q}_p}{dT} = \left(\sum C_i\right)_p - \left(\sum C_f\right)_p. \tag{100}$$

Tomando en consideración que $\overline{Q}_V = -\Delta U$ y $\overline{Q}_p = -\Delta H$, obtenemos:

$$\frac{d\Delta U}{dT} = \left(\sum C_f\right)_V - \left(\sum C_i\right)_V. \tag{101}$$

y

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \left(\sum C_f\right)_p - \left(\sum C_i\right)_p. \tag{102}$$

La ecuación de Kirchhoff se extiende a las transformaciones de estado físico (cuando éstas transcurren sin variación de la presión). Para designar los efectos térmicos de estas transformaciones se emplean las designaciones termodinámicas, a las cuales se les añade el valor positivo, si ellas corresponden a absorción de calor, y negativo, cuando se trata del desprendimiento de calor. De este modo, para el proceso de evaporación tenemos:

$$\frac{d\Delta H_{\text{ev}}}{dT} = C_{\text{gas}} - C_{\text{líq.}}, \tag{103}$$

donde $\Delta H_{\text{ev}}$ es el calor de evaporación, y $C_{\text{gas}}$ y $C_{\text{líq}}$ son las capacidades caloríficas del gas y del líquido.

Para el proceso de fusión

$$\frac{d\Delta H_{\text{fus}}}{dT} = C_{\text{líq.}} - C_{\text{sól.}}, \tag{104}$$

donde $\Delta H_{\text{fus}}$ es el calor de fusión, y $C_{\text{líq}}$ y $C_{\text{sól}}$ son las capacidades caloríficas en los estados líquido y sólido.

Para la sublimación

$$\frac{d\Delta H_{\text{sub}}}{dT} = C_{\text{gas}} - C_{\text{sól.}}, \tag{105}$$

donde $\Delta H_{\text{sub}}$ es el calor de sublimación.

Para la transición alotrópica $\alpha \to \beta$ tenemos:

$$\frac{d\Delta H_{\alpha\to\beta}}{dT} = C_\beta - C_\alpha, \tag{106}$$

donde $\Delta H_{\alpha\to\beta}$ es el calor de transición alotrópica, y $C_\alpha$ y $C_\beta$ son las capacidades caloríficas de las modificaciones polimorfas diferentes.

Pasemos a la forma integral de la ecuación de Kirchhoff la que se emplea con mayor frecuencia en los cálculos prácticos. Para esto integramos la ecuación (98):

$$d\overline{Q} = \left(\sum C_1 - \sum C_f\right) dT,$$

$$\int_{\overline{Q}_{T_0}}^{\overline{Q}_T} d\overline{Q} = \int_{T_0}^{T} \left(\sum C_1 - \sum C_f\right) dT,$$

$$\overline{Q}_T - \overline{Q}_{T_0} = \int_{T_0}^{T} \left(\sum C_1 - \sum C_f\right) dT.$$

Finalmente obtenemos:

$$\overline{Q}_T = \overline{Q}_{T_0} + \int_{T_0}^{T} \left(\sum C_1 - \sum C_f\right) dT. \tag{107}$$

Precisamente ésta es la ecuación de Kirchhoff en forma integral, donde $\overline{Q}_T$ es el efecto térmico a la temperatura $T$ y $\overline{Q}_{T_0}$, efecto térmico a alguna otra temperatura $T_0$. Si esta es de 0 K, entonces

$$\overline{Q}_T = \overline{Q}_0 + \int_{0}^{T} \left(\sum C_1 - \sum C_f\right) dT, \tag{108}$$

ó de 298 K (25°C), entonces

$$\overline{Q}_T = \overline{Q}_{298} + \int_{298}^{T} \left(\sum C_1 - \sum C_f\right) dT, \tag{109}$$

o de cualquier otra temperatura. La expresión $(\sum C_1 - \sum C_f)$ es función de la temperatura ya que la capacidad calorífica de todas las sustancias depende de la temperatura. Esta dependencia se *expresa por las ecuaciones de la serie exponencial:*

$$C_B = \alpha_B + \beta_B T + \gamma_B T^2, \tag{110}$$

$$C_D = \alpha_D + \beta_D T + \gamma_D T^2, \tag{111}$$

$$C_G = \alpha_G + \beta_G T + \gamma_G T^2, \tag{112}$$

$$C_R = \alpha_R + \beta_R T + \gamma_R T^2. \tag{113}$$

Por consiguiente,

$$\overline{Q}_T = \overline{Q}_{T_0} + \int_{T_0}^{T} (b\alpha_B + d\alpha_D - g\alpha_G - r\alpha_R)\, dT +$$

$$+ \int_{T_0}^{T} (b\beta_B + d\beta_D - g\beta_G - r\beta_R)\, T\, dT +$$

$$+ \int_{T_0}^{T} (b\gamma_B + e\gamma_D - g\gamma_G - r\gamma_R)\, T^2\, dT. \qquad (114)$$

De donde, simplificando las expresiones, obtenemos:

$$\overline{Q}_T = \overline{Q}_0 + \frac{\Delta\alpha T}{1} + \frac{\Delta\beta T^2}{2} + \frac{\Delta\gamma T^3}{3}, \qquad (115)$$

siendo $\overline{Q}_T$ el efecto térmico a la temperatura $T$;
$\overline{Q}_0$, el efecto térmico hipotético a $T = 0$ K (constante, determinada empíricamente para las dependencias de las capacidades caloríficas de los participantes de la reacción en función de la temperatura);
$\Delta\alpha$, $\Delta\beta$, $\Delta\gamma$ son las sumas algebraicas de los coeficientes correspondientes en las ecuaciones de la serie exponencial para las dependencias entre las capacidades caloríficas de los participantes de la reacción y la temperatura, multiplicadas por aquellos coeficientes estequiométricos que son anexos a las fórmulas de estas sustancias en la ecuación de la reacción química.

De este modo, la dependencia del efecto térmico en función de la temperatura puede ser expresada por la ecuación de la serie exponencial. En los libros de consulta se tienen ecuaciones concretas en forma de la serie exponencial para los efectos térmicos de muchas reacciones. Generalmente la ecuación (115) se denomina ecuación de Kirchhoff desarrollada.

Para concluir se deben hacer ciertas observaciones. En primer lugar, es necesario recordar que la ecuación (107) se puede integrar, sólo si se conocen las ecuaciones de las capacidades caloríficas en forma de las series exponenciales obtenidas para todo el intervalo de temperatura desde $T_0$ hasta $T$. En segundo lugar, para obtener la ecuación de la dependencia entre el efecto térmico y la temperatura no es suficiente utilizar sólo las ecuaciones de la capacidad calorífica para todos los participantes de la reacción, además, es necesario conocer también la magnitud del efecto térmico a cualquier temperatura en el intervalo a examinar. En caso contrario nos vemos obligados a recurrir únicamente a la integración indefinida, con lo cual obtenemos como resultado la constante de integración.

*Problema 1.* Una determinada cantidad de gas ideal que ocupa un volumen de 10 l a una temperatura de 27° C y a una presión de 1 atm, se comprime adiabáticamente hasta un volumen de 1 l. ¿Hasta qué valor se elevará con este proceso *su temperatura y cuál será trabajo gastado en la compresión, si* $\gamma = C_p/C_V = 1{,}66$ (gas monoatómico) y $\gamma = 1{,}4$ (gas diatómico)?

**Solución.** Según la ecuación (39), para el proceso adiabático tenemos:

$$T_2 = T_1 \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = (273+27)\left(\frac{10}{1}\right)^{1{,}66-1} = 1371 \text{ K}.$$

*Con ayuda de la ecuación* (61) determinamos el trabajo para $n$ moles:

$$A = nC_V\,(T_1 - T_2).$$

Ya que, según las ecuaciones (26) y (51):

$$n = \frac{p_1V_1}{RT_1},$$

donde $R = 0{,}082$ atm-l/(mol·°C) y $C_V = 3$ cal/(mol·°C), entonces

$$A = \frac{p_1V_1}{RT_1}\,C_V\,(T_1 - T_2) = \frac{1\cdot 10}{0{,}082\cdot 300}\cdot 3\,(300-1371) = -1306 \text{ kcal}.$$

Para el caso en que $\gamma = 1{,}4$ a $C_V = 5$ cal/(mol·°C) tenemos $T_2 = 753$ K y $A = -922$ cal.

La comparación de los resultados obtenidos permite hacer la siguiente deducción: cuanto más compleja sea la estructura de las moléculas del gas tanto disminuirá el trabajo consumido en la compresión adiabática y aumento de la temperatura será menor.

*Problema 2.* Una determinada cantidad de gas ideal ocupa un volumen de 5 l a una temperatura de 27° C. Después de la expansión adiabática el gas ocupa un volumen de 6,02 l a 5° C. Se desea encontrar la capacidad calorífica del gas a presión y a volumen constantes.

**Solución.** En primer lugar, por la ecuación (39) determinamos el valor del coeficiente adiabático:

$$\gamma = \frac{\log T_1 - \log T_2}{\log V_2 - \log V_1} + 1 = 1{,}4107.$$

Después, resolviendo el sistema de dos ecuaciones:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = 1{,}4107$$

y

$$R = C_p - C_V = 1{,}987 \text{ cal/(mol·°C)},$$

obtenemos $C_V = 4{,}83 \approx 5$ y $C_p = 6{,}815 \approx 7$ cal/(mol·°C). *Por consiguiente*. las moléculas del gas ideal examinado son diatómicas.

*Problema 3.* 3 g de hidrógeno se encuentran bajo la presión de 5 atm a la temperatura de 0° C. Después de una expansión a presión constante el gas ocupa un volumen de 15 l. Se requiere determinar el trabajo realizado, la cantidad de calor que el gas ha obtenido y el cambio de la energía interna.

**Solución.** Determinamos el trabajo con ayuda de las ecuaciones (50) y (26):

$$A = p\,(V_2 - V_1),$$

$$V_1 = n\,\frac{RT_1}{p} = \frac{m}{M}\cdot\frac{RT_1}{p},$$

de donde determinamos los valores de los coeficientes $\alpha$ y $\beta$:

$$0{,}1124 = \alpha + \beta 100, \quad \alpha = 0{,}1054;$$

$$0{,}1089 = \alpha + \frac{\beta}{2} 100, \quad \beta = 0{,}7 \cdot 10^{-3}.$$

Por consiguiente,

$$C = 0{,}1054 + 0{,}07 \cdot 10^{-3} t \ \text{cal/(g} \cdot {}^\circ\text{C)}.$$

*Problema 6.* El calor específico del gas carbónico a presión constante es igual a 0,217 cal/(g·°C). Se pide determinar la relación $C_p/C_V$.

**Solución.** Encontramos la capacidad calorífica molecular por medio del calor específico:

$$C_p = c_p M = 0{,}217 \cdot 44 = 9{,}548 \ \text{cal/(mol} \cdot {}^\circ\text{C)}.$$

Con ayuda de la ecuación (67) determinamos la capacidad calorífica a volumen constante:

$$C_V = C_p - R = 9{,}548 - 1{,}987 = 7{,}561 \ \text{cal/(mol} \cdot {}^\circ\text{C)}.$$

Después, determinamos el coeficiente adiabático:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{9{,}548}{7{,}561} = 1{,}263.$$

*Problema 7.* La capacidad calorífica molecular verdadera del dióxido de carbono (gas) a presión constante se expresa mediante la ecuación

$$C_p = 7{,}00 + 0{,}0071 T - 0{,}186 \cdot 10^{-5} T^2.$$

Se requiere calcular la cantidad de calor, necesaria para el calentamiento de 200 g de gas desde una temperatura de 27° C hasta 227° C a presión y a volumen constantes.

**Solución.** Empleando los coeficientes $\alpha = 7{,}00$, $\beta = 0{,}0071$ y $\gamma = -0{,}186 \times \times 10^{-5}$, encontramos los coeficientes $a = 7{,}00$; $b = 0{,}00355$ y $c = -0{,}062 \cdot 10^{5}$. Después con arreglo de la ecuación (78) encontramos la capacidad calorífica media para un intervalo de temperatura desde 27° C (300 K) hasta 227° C (500 K)

$$\overline{C}_p = 7{,}00 + 0{,}00355\,(300 + 500) - 0{,}062 \cdot 10^{-5}\,(300^2 + $$
$$+ 300 \cdot 500 + 500^2)\ 9{,}536 \ \text{cal/(mol} \cdot {}^\circ\text{C)}$$

y determinamos

$$Q_p = \frac{m}{M} \overline{C}_p\,(t_2 - t_1) = \frac{200}{44}\, 9{,}536\,(227 - 27) = 8670 \ \text{cal}.$$

Después, por medio de la ecuación (68) encontramos la capacidad calorífica a volumen constante:

$$\overline{\overline{C}}_V = C_p - R = 9{,}536 - 1{,}987 = 7{,}549 \ \text{cal/(mol} \cdot {}^\circ\text{C)}$$

y determinamos

$$Q_V = \frac{m}{M} \overline{\overline{C}}_V\,(t_2 - t_1) = \frac{200}{44}\, 7{,}549\,(227 - 27) = 6863 \ \text{cal}.$$

Prestemos atención a que $Q_p > Q_V$, es decir, a volumen constante en el calentamiento se consume menor cantidad de calor en comparación con el a presión constante.

*Problema 8.* Conociendo los calores de formación estándar del óxido de plomo, del agua (vapor) y del dióxido de plomo iguales a 52 700, 57 800 y 65 300.

respectivamente, cal/mol, determinemos el efecto térmico de la reacción de reducción del dióxido de plomo con el hidrógeno hasta óxido con formación de agua (vapor).

**Solución.** De acuerdo con el cuarto corolario de la ley de Hess:

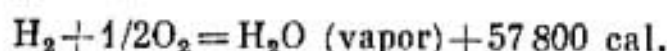
$$\overline{Q}_p = 52\,700 + 57\,800 - 65\,300 = 45\,200 \text{ cal/mol}.$$

Para la comprobación sumamos las ecuaciones



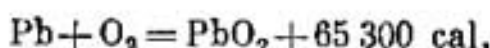
$$Pb + 1/2O_2 = PbO + 52\,700 \text{ cal}$$

y



$$H_2 + 1/2O_2 = H_2O \text{ (vapor)} + 57\,800 \text{ cal},$$

y restamos la ecuación



$$Pb + O_2 = PbO_2 + 65\,300 \text{ cal},$$

después de lo cual obtenemos



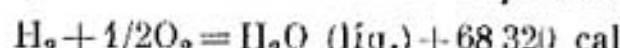
$$PbO_2 + H_2 = PbO + H_2O \text{ (vapor)} + 45\,200 \text{ cal}.$$

*Problema 9.* Los calores de formación estándares del agua (líquida) y del dióxido de carbono a presión constante son de 68 320 y 94 050 cal/mol, respectivamente. El calor de combustión estándar del metano es igual a 211 930 cal/mol. Encontrar el calor de formación del metano de las sustancias simples a presión y a volumen constantes.

**Solución.** Según el quinto corolario de la ley de Hess:

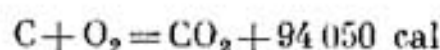
$$\overline{Q}_p = 2 \cdot 68\,320 + 94\,050 - 211\,930 = 18\,760 \text{ cal/mol}.$$

Para la comprobación, sumamos la ecuación duplicada



$$H_2 + 1/2O_2 = H_2O \text{ (líq.)} + 68\,320 \text{ cal}$$

con la ecuación



$$C + O_2 = CO_2 + 94\,050 \text{ cal}$$

y restamos la ecuación



$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O \text{ (líq.)} + 211\,930 \text{ cal},$$

después de lo cual obtenemos



$$C + 2H_2 = CH_4 + 18\,760 \text{ cal}.$$

Luego, encontramos el calor de formación del metano a volumen constante. Según la ecuación (91):

$$\overline{Q}_V = \overline{Q}_p + \Delta nRT = 18\,760 + (1-2) \cdot 1{,}987 \cdot 298 = 18\,180 \text{ cal/mol}.$$

*Problema 10.* Utilizando los valores de los calores de formación estándares: $\overline{Q}_{PbS} = 22\,300$, $\overline{Q}_{PbO} = 52\,450$ y $\overline{Q}_{SO_2} = 70\,940$ cal/mol, determinar el cambio de entalpía y el de energía interna para la reacción $2PbS + 3O_2 = 2PbO + 2SO_2$.

**Solución.** Según el cuarto corolario de la ley de Hess

$$\overline{Q} = 2 \cdot 52\,450 + 2 \cdot 70\,940 - 2 \cdot 22\,300 = 202\,180 \text{ cal/mol}$$

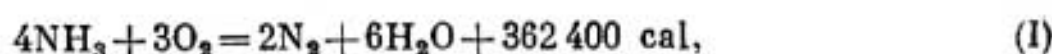
o

$$\Delta H = -\overline{Q}_p = -202\,180 \text{ cal/mol}.$$

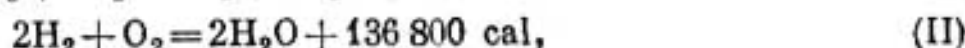
De acuerdo con la ecuación (92)

$$\Delta U = \Delta H - \Delta nRT = -202\,180 - (2-3)\,1{,}987 \cdot 298 = -201\,588 \text{ cal/mol}.$$

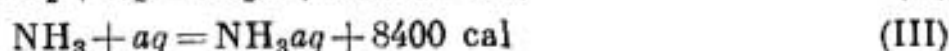
*Problema 11.* Basándose en los siguientes datos:



$$4NH_3+3O_2=2N_2+6H_2O+362\,400 \text{ cal}, \qquad \text{(I)}$$



$$2H_2+O_2=2H_2O+136\,800 \text{ cal}, \qquad \text{(II)}$$



$$NH_3+aq=NH_3aq+8400 \text{ cal} \qquad \text{(III)}$$

calcular el calor de formación del amoníaco gaseoso y de la solución acuosa del amoníaco.

**Solución.** Multiplicamos la ecuación (I) por $+1/4$, la ecuación (II) por $+3/4$ y después de sumar los resultados obtenemos



$$1/2N_2+3/2H_2=NH_3+12\,000 \text{ cal}. \qquad \text{(IV)}$$

Adicionando la ecuación (IV) a la (III), obtenemos



$$1/2N_2+3/2H_2+aq=NH_3\cdot aq+20\,400 \text{ cal}.$$

*Problema 12.* La capacidad calorífica molecular a presión constante para el bromuro de hidrógeno gaseoso depende de la temperatura y varía según la ecuación

$$C_p^{HBr}=6{,}5+0{,}0017T,$$

para el bromo gaseoso

$$C_p^{Br_2}=6{,}5+0{,}0064T$$

y para el hidrógeno

$$C_p^{Br_2}=6{,}5+0{,}001T.$$

Se requiere encontrar la dependencia entre la temperatura y el calor de formación del bromuro de hidrógeno y calcular el valor del efecto térmico de este proceso a una temperatura de 1000 K, sabiendo que a 320° C el efecto térmico es igual a 12 100 cal/mol.

**Solución.** Ante todo determinamos el valor necesario de la suma algebraica de las capacidades caloríficas de las sustancias que participan en la reacción:



$$1/2H_2+1/2Br_2=HBr+\overline{Q},$$

es decir,

$$\sum C_1-\sum C_t=1/2C_p^{H_2}+1/2C_p^{Br_2}-C_p^{HBr}=0{,}002T.$$

Sustituimos el valor obtenido en la ecuación (111):

$$\overline{Q}_T=\overline{Q}_{T_0}+\int_{T_0}^{T}\left(\sum C_1-\sum C_t\right)dT=12\,000+\int_{T_0}^{T}0{,}002T\,dT=11\,748+0{,}001T^2,$$

después de lo cual calculamos el efecto térmico de la reacción de formación del bromuro de hidrógeno gaseoso a 1000 K:

$$\overline{Q}_{1000\text{ K}}=11\,748+0{,}001\cdot1000^2=12\,748 \text{ cal/mol}.$$

*Problema 13.* La capacidad calorífica molecular del amoníaco a presión constante está dada por medio de la ecuación siguiente:

$$C_p^{NH_3}=8{,}04+0{,}037T+0{,}0551T^2,$$

y las capacidades caloríficas moleculares del hidrógeno y del nitrógeno a volumen constante están representadas por las ecuaciones

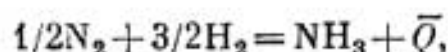
$$C_V^{N_2}=4{,}92+0{,}0317T+0{,}0631T^2$$

y

$$C_V^{H_2}=4{,}66+0{,}037T.$$

Es necesario determinar el calor de formación del amoníaco a presión constante y a una temperatura de 700° C, si su valor a 20° C es igual a 11 890 cal/mol.

**Solución.** Es preciso previamente empleando la ecuación (67) transformar las capacidades caloríficas para el nitrógeno y el hidrógeno de la forma $C_V$ en la forma $C_p$. Después determinaremos el valor de la suma algebraica de las capacidades caloríficas de las sustancias que toman parte en la reacción



$$1/2N_2+3/2H_2=NH_3+\overline{Q},$$

es decir,

$$\sum C_i-\sum C_f=1/2C_P^{N_2}+3/2C_P^{H_2}-C_P^{NH_3}=5{,}41+0{,}03435T-0{,}054945T^2.$$

En la ecuación (111) sustituimos el valor obtenido:

$$\overline{Q}_{973\text{ K}}=\overline{Q}_{298\text{ K}}+\int\limits_{298\text{ K}}^{973\text{ K}}\left(\sum C_i-\sum C_f\right)dT=$$

$$=11\,890+\int\limits_{298\text{ K}}^{973\text{ K}}(5{,}41+0{,}03435T-0{,}054945T^2)\,dT=14\,280\text{ cal/mol}.$$

*Problema 14.* El calor de evaporación molar del alcohol etílico ($M$ = 46) a 15° C es igual a 6 600 cal/mol. Los calores específicos medios del alcohol líquido y de su vapor son iguales a 0,530 y 0,360 cal/(g · °C), respectivamente, en un intervalo de temperatura desde 0 hasta 78° C. Determinar la cantidad de calor necesario para la evaporación de 500 g de alcohol a 60° C.

**Solución.** Utilizando la ecuación (103):

$$\Delta H_{60\,°\text{C}}=\Delta H_{15\,°\text{C}}+\int\limits_{T_0}^{T}(C_{\text{vapor}}-C_{\text{líq}})\,dT,$$

primero determinemos el calor de evaporación específico:

$$\Delta H_{60\,°\text{C}}=\Delta H_{15\,°\text{C}}+\int\limits_{15\,°\text{C}}^{60\,°\text{C}}(C_{\text{vapor}}-C_{\text{líq}})\,dT=$$

$$=\frac{6600}{46}+(0{,}360-0{,}530)\,(68-15)=135{,}8\ \text{cal/g},$$

y después la cantidad de calor necesario para la evaporación de 500 g de alcohol:

$$Q=m\Delta H=500\cdot135{,}8=67\,910\text{ cal}.$$

Capítulo II

# SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINAMICA

## § 7. Contenido del segundo principio

El primer principio de la termodinámica no describe por completo los procesos termodinámicos; permite encontrar exactamente equilibrio energético de estos procesos, pero no da ninguna indicación sobre su sentido y sobre la posibilidad de su desarrollo. La ley general que permite encontrar el sentido y establecer la posibilidad o imposibilidad de estos procesos, es el segundo principio de la termodinámica. Además, el segundo principio establece las condiciones necesarias para que se realice la transformación más completa de cierta reserva de energía térmica en trabajo útil.

El segundo principio de la termodinámica, lo mismo que el primero, es resultado de la generalización de muchos años de experiencia humana y, por consiguiente, se apoya en un enorme material experimental ya acumulado.

Históricamente el segundo principio de la termodinámica fue formulado mucho antes que el primero, pero con el transcurso del tiempo fue recibiendo cada vez nuevas interpretaciones y sus formulaciones devinieron continuamente hasta hacerse más estrictas. La primera tesis fundamental del segundo principio fue dada por M. V. Lomonósov (1747): «...un cuerpo frío B sumergido en un cuerpo tibio A, no puede percibir mayor grado de calor *) que el que tiene A». La primera formulación matemática de las condiciones de la transformación del calor en trabajo útil fue hecha por Sady Carnot (1824). El dedujo también importantes corolarios que tienen gran valor para la construcción de máquinas de vapor. En los trabajos del físico alemán Clausius (1850) y el físico inglés Thomson (Lord Kelvin) (1854) fueron desarrolladas las ideas, que sobrepasaron los límites propuestos originariamente del problema termotécnico. Algo más tarde Maxwell, Boltzmann y Gibbs establecieron la relación del segundo principio con las nociones cinéticas de la materia. Esto condujo a la interpretación estadística del segundo principio de la termodinámica.

Algunas de las formulaciones del segundo principio son manifiestas y se relacionan directamente con la experiencia, otras son más abstractas, pero resultan más cómodas para el desarrollo matemático de la teoría. Según Thomson «Los diferentes tipos de energía tienden a convertirse en calor, y el calor, a su vez, tiende a dispersarse, es decir, distribuirse entre todos los cuerpos de modo más uniforme».

---

*) M. V. Lomonósov entiende por grado de calor la cantidad de calor del cuerpo, es decir, la temperatura.

En esta formulación se encierra la idea de que en la naturaleza tiene lugar un proceso de dispersión de energía térmica, a causa de lo cual a veces se denomina el segundo principio de la termodinámica ley de dispersión o de degradación de la energía térmica. Según Clausius: «El calor nunca pasa del cuerpo más frío al más caliente, mientras que el paso inverso transcurre espontáneamente».

Al igual que el primer principio incluye la función de estado, la energía interna, el segundo principio, en la forma dada en los trabajos posteriores de Clausius, incluye la función de estado denominada por él, entropía. El segundo principio dice que, mientras la energía interna de un sistema aislado se conserve invariable, su entropía aumenta durante todos los procesos espontáneos.

*A lo expuesto anteriormente también es necesario añadir que el* contenido del segundo principio se formula a veces como la imposibilidad de la creación del motor perpetuo (perpetuum mobile) de segunda especie que es una máquina tal, que adopta el calor de un depóstio de cierta temperatura y lo transforma en trabajo, enfriando este depósito y no produciendo ninguna otra variación más en los cuerpos circundantes.

Aún existen varias formulaciones del segundo principio de la termodinámica, relacionadas lógicamente una con otra, que exigen conocimientos más detallados del concepto de procesos reversibles e irreversibles, así como también del concepto de entropía.

## § 8. Procesos irreversibles y reversibles

El examen de la variación de la función, denominada entropía, condujo a la división de los procesos en dos clases. A la primera clase pertenecen los así denominados procesos irreversibles en los cuales se aumenta la entropía. A la segunda clase pertenecen los procesos reversibles en los cuales la entropía permanece invariable. Detengámonos en la descripción detallada de estos procesos.

**Procesos irreversibles.** La experiencia diaria muestra que existen procesos, que transcurren espontáneamente. Los ejemplos más convenientes de dichos procesos son el paso del calor de un cuerpo caliente a uno frío, la congelación de un líquido sobreenfriado, la expansión del gas en el vacío, la difusión mutua de los gases o líquidos. Todos estos son ejemplos del transcurso unidireccional de los procesos que *están siempre orientados en dirección a un estado de equilibrio* y se interrumpen cuando es alcanzado este estado. El equilibrio es determinado, durante la transferencia de calor, por la igualdad de temperaturas; durante la cristalización, por la igualdad de las presiones en todo el volumen, durante la difusión, por la igualdad de la concentración. Todos estos ejemplos de procesos espontáneos se caracterizan por un criterio general existente: en estos procesos hay una trasformación de los diferentes tipos de energía en calor, y el calor se distribuye uniformemente entre todos los cuerpos del sistema. La conducción hacia el sistema de la misma cantidad de calor, que se

liberó durante el proceso, no provoca una corriente contraria de ninguno de los procesos en cuestión. Es importante advertir que el sistema puede volver al estado inicial por vía indirecta. Sin embargo, durante este proceso tienen que realizarse algunos cambios energéticos *en el medio ambiente. De lo contrario, sería necesario reconocer* la posibilidad del motor perpetuo de segunda especie.

*Tales son los rasgos característicos de los procesos termodinámicos* espontáneos e irreversibles, a los cuales pertenece la enorme mayoría de los procesos reales, puesto que siempre existe rozamiento, transformación de la energía eléctrica, luminosa y de otros tipos en la energía térmica.

**Procesos reversibles.** Los procesos reversibles del todo representan en sí abstracciones y son hipotéticos, pero tienen gran valor para las investigaciones teóricas. Sin embargo, muchos procesos se pueden dirigir en condiciones tales, que su desviación de la reversibilidad sea lo más pequeña posible. De este modo, la particularidad de estos procesos consiste en que, en cada etapa pequeña del proceso, sistema se encuentra infinitamente próximo al estado de equilibrio.

Por consiguiente, al cambiar el sentido de los procesos que pasan *continuamente una serie de tales estados infinitamente cercanos*, se puede no sólo volver el sistema y su medio ambiente al estado inicial, *sino, además, obligarlos (al sistema y al medio) a volver a pasar con* exactitud por aquellas mismas variaciones que se produjeron durante el proceso directo. Como ejemplo de procesos reversibles puede servir la expansión adiabática o la compresión de un gas ideal. No obstante, este proceso puede ser reversible sólo con la condición de un completo aislamiento térmico del sistema y una variación infinitamente lenta del volumen y de la presión del gas. La expansión isotérmica o la compresión del gas ideal también puede ser proceso reversible en condición de un intercambio inmediato de calor con el medio ambiente, necesario para la conservación de la temperatura constante. De este modo, los procesos adiabáticos e isotérmicos serán reversibles a condición de que transcurran de manera infinitamente lenta y de que se elimine el rozamiento. Por consiguiente, los procesos reversibles *son casos ideales, límites de los procesos reales.*

## § 9. Expresión matemática del segundo principio de la termodinámica

### *Rendimiento de la máquina térmica*

Para pasar a la formulación matemática del segundo principio de la termodinámica, es necesario primero conocer el principio de funcionamiento de las máquinas térmicas. El trabajo de tales máquinas se caracteriza por el rendimiento.

Si designamos por $Q_1$ la cantidad de calor recibido por el sistema (máquina) desde el cuerpo caliente (calentador, emisor de calor), y por $Q_2$, la cantidad de calor transmitido por el sistema al cuerpo

más frío (receptor de calor, refrigerador), entonces la diferencia $Q_1 - Q_2$ es, evidentemente, la cantidad de calor convertido en trabajo $A$ (fig. 11):

$$A = Q_1 - Q_2. \tag{116}$$

Si la máquina térmica trabaja sin rozamiento y pérdidas térmicas

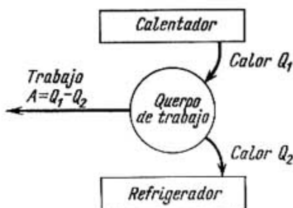



Fig. 11. Esquema de la transformación del calor en trabajo

en el medio ambiente, entonces la relación

$$\frac{Q_1-Q_2}{Q_1} = \frac{A}{Q_1} = \eta \tag{117}$$

es el rendimiento.

*Ciclo de Carnot*

Examinemos el proceso termodinámico que consta de las dos variaciones de estado reversibles isotérmicas ($AB$ y $CD$) y de las

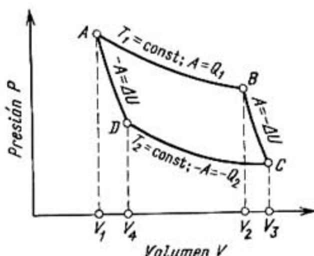



Fig. 12. Proceso cíclico de Carnot (ciclo termodinámico ideal)

dos adiabáticas ($BC$ y $DA$), presentadas en la fig. 12. Este ciclo ideal recibió la denominación de ciclo de Carnot.

Supongamos que originariamente el sistema se encuentra en el estado $A$ caracterizado por el volumen $V_1$ y por la temperatura $T_1$. A los valores dados de $V_1$ y $T_1$ corresponde un valor determinado de la presión $P_1$ que se determina por medio de la ecuación de Mendeléiev — Clapeyron (26). Luego, el sistema se somete a la expansión isotérmica ($AB$) a $T_1$ = const hasta el volumen $V_2$, después de lo

cual llega al estado $B$ que se caracteriza por los parámetros $V_2$, $T_1$ y $p_2$. El paso del estado $A$ al estado $B$ está ligado con la producción de trabajo que se realiza por cuenta del calor comunicado al sistema:

$$Q_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}. \tag{118}$$

A continuación tiene lugar la expansión adiabática del sistema ($BC$) hasta el volumen $V_3$ cuando el sistema pasa al estado $C$ que se caracteriza por los parámetros $V_3$, $T_2$ y $p_3$. Este paso del sistema de un estado a otro se relaciona con la producción del trabajo que se realiza debido a las pérdidas de energía interna del sistema y constituye

$$-\Delta U = C_V (T_1 - T_2). \tag{119}$$

Después admitamos que el sistema se comprime isotérmicamente ($CD$) a $T_2 =$ const hasta $V_4$ y llega al estado $D$, caracterizado por los parámetros $V_4$, $T_2$ y $p_4$. El trabajo de las fuerzas externas consumido en la compresión se transforma en calor que se da al medio ambiente, la magnitud del cual constituye

$$-Q_2 = -RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}. \tag{120}$$

Finalmente, sea que se comprime el sistema adiabáticamente ($DA$) hasta el volumen inicial $V_1$ y la temperatura $T_1$, es decir, llega al estado de partida $A$ que a volumen $V_1$ y a temperatura $T_1$ debe obligatoriamente tener una presión $p_1$. El trabajo consumido en esto se gasta en el aumento de la energía interna del sistema:

$$\Delta U = C_V (T_1 - T_2); \tag{121}$$

es fácil ver que durante la compresión, este aumento de la energía interna es exactamente igual a la disminución de la energía interna durante la expansión.

Sumando las ecuaciones de (118) a (121), obtenemos:

$$\begin{aligned} Q_1 - \Delta U - Q_2 + \Delta U = Q_1 - Q_2 = \\ = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + C_V (T_2 - T_1) - RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4} + C_V (T_1 - T_2) = \\ = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}. \end{aligned} \tag{122}$$

Puesto que para la adiabata $BC$ tenemos

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}, \tag{123}$$

y para la adiabata $DA$

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}, \tag{124}$$

entonces, dividiendo la ecuación (123) por la ecuación (124), obtenemos

$$\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}=\left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{\gamma-1}, \quad \text{o} \quad \frac{V_2}{V_1}=\frac{V_3}{V_4}. \tag{125}$$

Por consiguiente, la ecuación (122) se puede representar así:

$$Q_1-Q_2=R\,(T_1-T_2)\ln\frac{V_2}{V_1}. \tag{126}$$

El cociente que se obtiene al dividir esta ecuación por la ecuación (118) da el *rendimiento*:

$$\eta=\frac{Q_1-Q_2}{Q_1}=\frac{T_1-T_2}{T_1}, \tag{127}$$

donde $Q_1$ es el calor obtenido desde el emisor de calor (calentador) con la temperatura $T_1$; y $Q_2$, el calor transmitido al receptor de calor (refrigerador) que tiene la temperatura $T_2$.

De este modo, el rendimiento es tanto mayor, cuanto más baja es la temperatura $T_2$ y cuanto mayor es la diferencia entre $T_1$ y $T_2$; éste podría hacerse igual a la unidad, sólo si la temperatura $T_2$ se igualara a la temperatura de cero absoluto.

La ecuación (127) se puede representar de forma diferente:

$$1-\frac{Q_2}{Q_1}=1-\frac{T_2}{T_1} \quad \text{o} \quad \frac{Q_2}{Q_1}=\frac{T_2}{T_1}, \tag{128}$$

o

$$\frac{Q_1}{T_1}-\frac{Q_2}{T_2}=0. \tag{129}$$

Además, se puede mostrar que el rendimiento no depende de la sustancia del sistema y que el rendimiento del ciclo de Carnot ($\eta$) que se compone de procesos reversibles, es mayor que el rendimiento de cualquier otro ciclo circular ($\eta'$) que se compone de procesos irreversibles y tiene pérdidas por rozamiento:

$$\eta>\eta'. \tag{130}$$

El valor elevado del rendimiento del ciclo de Carnot es resultado no de su forma específica, que se compone de dos isotermas y de dos adiabatas, sino de la reversibilidad de todos los procesos que lo componen. Durante este proceso se sobreentiende, ante todo, el intercambio reversible de calor (sin pérdida en el medio ambiente) entre el calentador, el gas y el refrigerador y la no pérdida por rozamiento con las partes que se mueven de la máquina térmica. Son posibles otros ciclos ideales, en los cuales se cumplen estas condiciones y cuyo rendimiento se determina también por la fórmula (127). Así, el ciclo de Eriksen consta de dos isobaras y de dos isotermas y el ciclo de Stirling, de dos isocoras y de dos isotermas.

Advertimos que las máquinas térmicas se diferencian según el destino técnico. En los casos examinados recibimos calor

desde el calentador, realizamos trabajo y el calor no empleado se entrega al refrigerador. Tales dispositivos, si se plantea el problema de enfriar el depósito más frío, se denominan máquinas frigoríficas. Si se plantea el problema de calentar el depósito más caliente sustrayendo calor desde el refrigerador, ejecutando trabajo y entregando el calor no empleado al calentador, entonces tal dispositivo se denomina bomba de calor.

### *Entropía*

Examinemos un ciclo tomado arbitrariamente (fig. 13) que consta sólo de procesos reversibles. El área delimitada por el contorno de este ciclo en las coordenadas volumen-presión, corresponde a la magnitud de calor transformado en trabajo. Dividimos este contorno por

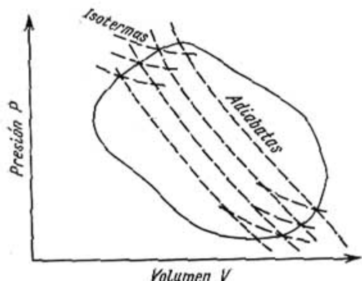



Fig. 13. Ciclo arbitrario, compuesto de procesos reversibles

medio de un gran número de adiabatas. Por los puntos de intersección de las adiabatas con la curva del ciclo trazamos las isotermas. Así obtenemos pequeños ciclos de Carnot, cada uno de los cuales consta de dos isotermas y de dos adiabatas. Las áreas de estos ciclos, siendo las adiabatas bastante próximas entre sí, se diferencian muy poco en cuanto al área de los ciclos delimitados por las adiabatas y por el contorno del ciclo.

En un caso límite, cuando el número de ciclos de Carnot es infinitamente grande, la suma de sus áreas es igual al área total del ciclo.

Para cada uno de los ciclos infinitesimales, según la ecuación (129), es justa la igualdad:

$$\frac{dQ_1'}{T_1'} - \frac{dQ_2'}{T_2'} = 0,$$

$$\frac{dQ_1''}{T_1''} - \frac{dQ_2''}{T_2''} = 0, \quad \frac{dQ_1'''}{T_1'''} - \frac{dQ_2'''}{T_2'''} = 0, \text{ etc.} \tag{131}$$

Sumando estas igualdades, obtenemos

$$\frac{dQ_1'}{T_1'} - \frac{dQ_2'}{T_2'} + \frac{dQ_1''}{T_1''} - \frac{dQ_2''}{T_2''} + \frac{dQ_1'''}{T_1'''} - \frac{dQ_2'''}{T_2'''} + \ldots = 0, \tag{132}$$

es decir, la suma algebraica de los calores reducidos $\left(\text{así se denomina la expresión } \frac{dQ}{T} \text{ o } \frac{Q}{T}\right)$ del ciclo es igual a cero:

$$\sum \frac{dQ}{T} = 0. \qquad (133)$$

La suma algebraica $\sum \frac{dQ}{T}$ en el límite se transforma en la integral tomada por contorno cerrado:

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0. \qquad (134)$$

Puesto que la integral de cierta función por contorno cerrado es igual a cero, entonces el integrando es una diferencial total de esta función, y la función propia es función de estado del sistema. Esta función recibió la denominación de entropía y se designa con la letra $S$ (Clausius, 1865). Por consiguiente:

$$\oint dS = 0, \qquad (135)$$

y

$$\frac{dQ}{T} = dS \qquad (136)$$

para todos los procesos reversibles.

Si examinamos un ciclo que consta de procesos irreversibles, entonces, según la desigualdad (130), tenemos

$$\oint dS < 0 \qquad (137)$$

y

$$\frac{dQ}{T} < dS. \qquad (138)$$

De este modo, la formulación matemática del segundo principio de la termodinámica, empleada ampliamente, puede ser presentado o bien en forma integral:

$$\oint \frac{dQ}{T} \leqslant 0 \qquad (139)$$

o bien en forma diferencial:

$$dQ \leqslant T\, dS, \qquad (140)$$

el signo de la igualdad se refiere a los procesos reversibles (ideales) y el signo de la desigualdad, a los procesos irreversibles (espontáneos).

A primera vista el concepto de entropía parece algo complicado y difícilmente comprensible. Al mismo tiempo este concepto es un procedimiento universal y muy eficaz de la termodinámica durante el análisis de diferentes fenómenos. Intentemos hacer el concepto de entropía más comprensible.

En primer lugar, la entropía es función del estado. La expresión analítica de esta tesis viene dada por la ecuación (136). Por consiguiente, la variación de esta función no depende del camino de paso, sino depende *sólo del valor de la entropía de los estados inicial y final*.

Muy frecuentemente el concepto de entropía se emplea como medida de la degradación (dispersión) de la energía. Para ilustrar la validez de esta afirmación, hagamos nuestros razonamientos de la siguiente manera. Admitamos que se tienen tres cuerpos (*I*, *II*, *III*), la temperatura de los cuales es $T_1$, $T_2$ y $T_3$, además, $T_1 > T_2 > T_3$. Examinamos las correlaciones de las magnitudes de los trabajos que se obtienen, si los procesos pasan entre los cuerpos *I* y *III*, *II* y *III*, *I* y *II*. Si $Q_3$ es el calor recibido por el cuerpo *III*, igual en todos los casos, entonces para la diferencia de temperaturas $T_1$ y $T_3$ tenemos

$$A_1 = Q_1\eta_1 = Q_1 (1 - T_3/T_1),$$

y para la diferencia de temperaturas $T_2$ y $T_3$

$$A_2 = Q_2\eta_2 = Q_2 (1 - T_3/T_2).$$

Determinamos la diferencia $A_1 - A_2 = A$, es decir, el trabajo para la diferencia de temperaturas $T_1$ y $T_2$:

$$A = A_1 - A_2 = Q_1 (1 - T_3/T_1) - Q_2 (1 - T_3/T_2) =$$
$$= Q_1 - Q_1T_3/T_1 - Q_2 + \frac{Q_2T_3}{T_2} = Q_1 - Q_2 - T_3\left(\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2}\right) =$$
$$= Q_1 - Q_2 - T_3 (S_1 - S_2) = Q_1 - Q_2 - T_3\Delta S. \qquad (141)$$

Por consiguiente:

$$Q_1 - Q_2 = A + T_3\Delta S, \qquad (142)$$

donde $A$ es el trabajo ligado con la transferencia de calor desde el cuerpo con temperatura $T_1$ al cuerpo con temperatura $T_2$;

$Q_1 - Q_2$ es el calor no transformado en trabajo;

$\Delta S$ es la diferencia de las entropías con las temperaturas $T_1$ y $T_2$.

*$T_3$ es la temperatura más baja que $T_1$ y $T_2$.*

De aquí se deduce que cuanto más grande es $\Delta S$, tanto mayor parte de calor se dispersa en el espacio circundante, sin transformarse en trabajo útil. Por consiguiente, la entropía es la medida del calor inútil o, como aún a veces se denomina, medida de la energía desvalorizada.

La mayor parte de las propiedades de los sistemas las que tienen expresión cuantitativa, se puede dividir en dos grupos. Las propiedades que se igualan al estar los sistemas en contacto (temperatura, presión, etc.), se denominan intensivas y las propiedades que se suman (volumen, masa, etc.), se denominan extensivas.

La magnitud de la energía puede ser representada por el producto de dos magnitudes, una de las cuales expresa como si fuera la inten-

sidad de la energía (factor de intensidad) y la otra expresa aquello, en lo que la intensidad dada puede manifestarse (factor de extensividad o de capacidad). Por ejemplo, el aumento de la energía potencial puede ser expresado por la fórmula $F\,dh$, es decir, por el producto de la fuerza por el incremento de la altura; el aumento de la energía eléctrica, $E\,dq$, es decir, por el producto de la fuerza electromotriz por la cantidad de electricidad transferida; el aumento de la energía superficial, $\sigma\,ds$, es decir, como el producto de la tensión superficial *por el incremento de la superficie. Las magnitudes* $F$, $E$, $\sigma$ *son factores* de intensidad y $h$, $q$, $s$ son factores de extensividad o de capacidad. La energía calorífica de las posiciones indicadas también puede tener factor de intensidad (temperatura) y factor de extensividad o de capacidad (entropía).

Como cualquier otra propiedad extensiva, la entropía es la propiedad aditiva. Esto significa que la entropía de un sistema es igual a la suma de las entropías de los componentes. La entropía es proporcional a la masa. De esto se deduce que la magnitud de la entropía puede concernir a diferente cantidad de sustancia. En general, frecuentemente se relaciona esta magnitud al mol, al átomo-gramo o al gramo de sustancia.

La dimensión de la entropía se determina fácilmente a partir de la ecuación (136). Esta es la unidad de la energía dividida por grado. Además, la entropía se refiere a una cantidad determinada de sustancia. Se utilizan a menudo en este caso la cal y la kcal como las unidades de energía. De este modo, casi siempre la entropía tiene *la siguiente dimensión: cal/(g·°C), cal/(átomo-g·°C)* y *cal/(mol·°C)*. Para la segunda y la tercera forma de dimensión últimamente se empezó a emplear la designación abreviada u.e., es decir, la «unidad entrópica».

La dimensión de la entropía coincide con la de la capacidad calorífica. Sin embargo, de aquí no se deduce la analogía en su sentido físico. La capacidad calorífica caracteriza la cantidad de calor necesario para calentar un cuerpo 1°. La entropía caracteriza la cantidad de energía disipada, referida a 1° de la temperatura dada.

Después de analizar algunas propiedades concretas de la entropía, examinemos los procedimientos del cálculo de la entropía.

**Cálculo de la entropía.** Recordemos que si el proceso a examinar va acompañado con un aumento de la entropía ($\Delta S > 0$), entonces éste es espontáneo; si hay disminución ($\Delta S < 0$), entonces, no es espontáneo.

Examinemos el cambio de entropía cuando el proceso tiene lugar a $p$ = const. En este caso

$$dQ = C_p\,dT \tag{143}$$

y, por consiguiente:

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{C_p\,dT}{T}. \tag{144}$$

Integrando, obtenemos:

$$\int_{T_1}^{T_2} dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p\, dT}{T}$$

y

$$S_{T_2} - S_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p\, dT}{T}. \qquad (145)$$

Para tomar la integral es necesario conocer la ecuación de la dependencia entre $C_p$ y la temperatura para todo el intervalo de temperatura desde $T_1$ hasta $T_2$.

Cuando $C_p$ = const, como sucede, por ejemplo, para unos gases ideales, la ecuación (145) se simplifica:

$$S_{T_2} = S_{T_1} + C_p \ln \frac{T_2}{T_1}, \qquad (146)$$

o

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}. \qquad (147)$$

En las ecuaciones (145) — (147) bajo $T_1$ se sobreentiende cualquier temperatura menor que $T_2$. Pasando un poco adelante, digamos que, según el tercer principio de la termodinámica, la entropía a cero absoluto es nula; por consiguiente, a $T_1 = 0$ K, cuando $T_2$ se hace igual a $T$, tenemos:

$$S_T = \int_0^T \frac{C_p}{T}\, dT. \qquad (148)$$

Si el proceso tiene lugar a $V$ = const, entonces

$$dQ = C_V\, dT$$

y, por consiguiente:

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{C_V\, dT}{T}. \qquad (149)$$

Después de la integración obtenemos

$$S_{T_2} = S_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V\, dT}{T}, \qquad (150)$$

o

$$S_T = \int_0^T \frac{C_V\, dT}{T}. \qquad (151)$$

Si $C_V$ = const, entonces

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1}. \qquad (152)$$

Si el proceso tiene lugar a $T$ = const, entonces, ya que

$$dQ = dU + dA$$

y

$$dQ = T\,dS,$$
$$dU = 0,$$
$$dA = p\,dV,$$

obtenemos

$$T\,dS = p\,dV. \quad (153)$$

Sustituyendo $p = \frac{RT}{V}$, tenemos

$$T\,dS = \frac{RT}{V}\,dV, \quad (154)$$

de donde

$$dS = R\frac{dV}{V}, \quad (155)$$

y después de la integración

$$\Delta S = R\ln\frac{V_2}{V_1}. \quad (156)$$

Empleando la ley de Boyle — Mariotte ($p_1V_1 = p_2V_2$), obtenemos

$$\Delta S = R\ln\frac{p_1}{p_2}. \quad (157)$$

De este modo, las transformaciones isotérmicas que se verifican sin variación de la energía interna del sistema, se realizan por cuenta del calor que se consume en este caso:

$$Q = RT\ln\frac{V_2}{V_1} = RT\ln\frac{p_1}{p_2}. \quad (158)$$

Este calor cuantitativamente igual al trabajo realizado que se determina por las ecuaciones (53) y (54).

Si la transformación isotérmica es un cambio del estado físico: fusión, evaporación, sublimación o transición alotrópica, entonces el cambio de entropía, en este caso denominado cambio entrópico, se determina del siguiente modo:

$$\Delta S = \frac{Q}{T}, \quad (159)$$

donde $Q$ es el efecto térmico del cambio.

En vista de que la entropía es función de estado, entonces el cambio de entropía puede determinarse, si se conocen los valores de los parámetros de los estados inicial y final.

Supongamos que el estado inicial $S_1$ se caracteriza por los parámetros $p_1$ y $T_1$, y el estado $S_2$, por los parámetros $p_2$ y $T_2$, si se toman por variables independientes la presión y la temperatura. Puesto

que el cambio de entropía no depende del camino de transición, entonces es conveniente realizar el paso del estado $S_1$ al $S_2$, primero a $p_1$ = const (la temperatura varía en este caso desde $T_1$ hasta $T_2$), y después, a $T_1$ = const (con esto varía la presión desde $p_1$ hasta $p_2$).

Sumando *los cambios de entropía de estos dos procesos*, obtenemos

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{p_1}{p_2}. \tag{160}$$

Lo mismo que cuando *la temperatura y el volumen son variables independientes*, el cambio de entropía es:

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}. \tag{161}$$

Siendo la presión y el volumen variables independientes, sustituyendo en la ecuación (160) ó (161) los valores de las temperaturas $T_1 = \frac{p_1V_1}{R}$ y $T_2 = \frac{p_2V_2}{R}$, y también tomando en consideración que $C_p - C_V = R$ y $C_p/C_V = \gamma$, obtenemos

$$\Delta S = C_V \ln \frac{p_2V_2^\gamma}{p_1V_1^\gamma}. \tag{162}$$

De este modo, hemos examinado algunas ecuaciones que permiten *calcular la entropía o el cambio de entropía a partir de las variaciones* conocidas de los parámetros del sistema y de las capacidades caloríficas conocidas. Sin embargo, existen también otros métodos para determinar la entropía, por ejemplo, midiendo las fuerzas electromotrices de las pilas galvánicas o determinando las constantes de equilibrio y sus dependencias de temperaturas.

## § 10. *Carácter estadístico del segundo principio de la termodinámica*

### *Entropía y probabilidad termodinámica de estado*

El establecimiento de la noción cinética del mecanismo de aumento de la entropía en todos los procesos reales tuvo enorme valor para el desarrollo de todas las ciencias naturales.

Supongamos que se *tiene un sistema compuesto por varios gases* diferentes. Antes de empezar la difusión tal sistema puede considerarse como ordenado. Cuando la mezcla difusiva de los gases se termine y éstos se hallan mezclados uniformemente, el sistema se hace desordenado (caótico). El proceso indicado transcurre en la naturaleza espontáneamente, es decir, con aumento de la entropiá o, como ahora vemos, con aumento del desorden. En otras palabras, los sistemas tienden al estado más caótico. Por consiguiente, tales sistemas habrán siempre más y más en la naturaleza y los sistemas con mayor entropía, que tienen gran desorden, son los más probables. Los pro-

cesos en los que en una parte del sistema se agrupan las moléculas de un tipo, y en la otra parte, las de otro tipo, son tan poco probables que prácticamente pueden considerarse imposibles.

El estado de la materia puede ser descrito mediante dos procedimientos. En primer lugar, podemos caracterizar el macroestado por los siguientes parámetros: la presión, el volumen y la temperatura. Estas magnitudes son estadísticas y caracterizan las propiedades medias de un gran número de moléculas (átomos). En segundo lugar, se puede dar la disposición de cada molécula en el espacio, el sentido y la velocidad de su movimiento, es decir, describir el microestado de la sustancia. Además, es posible un mismo macroestado con los más diferentes microestados.

Se denomina *probabilidad termodinámica de estado* del sistema el número de microestados, por medio de los cuales el estado en cuestión puede realizarse. Designemos la probabilidad termodinámica por $\Omega$. Empleando la teoría de las probabilidades, cuyas leyes unidas a las de la mecánica forman la mecánica estadística, se puede, de un lado, determinar la probabilidad termodinámica de estado y del otro, relacionar la probabilidad termodinámica con la entropía.

Boltzmann, empleando los métodos de la mecánica estadística, mostró que la entropía $S$ del sistema puede servir de característica de la probabilidad termodinámica ($\Omega$) del estado en cuestión de dicho sistema. La relación entre éstas se expresa por la ecuación

$$S = R \ln \Omega = kN_0 \ln \Omega, \quad (163)$$

donde $k$ es la constante de Boltzmann determinada por la relación de la constante universal de los gases al número de Avogadro, es decir,

$$k = \frac{R}{N_0}. \quad (164)$$

Es importante (no por motivos formales) prestar atención en que la fórmula (163) atañe el número de las correlaciones más notables (en total tres) engendradas por el pensamiento científico. La primera correlación es la fórmula de Euler ($e^{i\pi} = -1$) que vincula con una simple correlación las magnitudes que poseen propiedades completamente diferentes (dos magnitudes trascendentes y una imaginaria). La segunda es la fórmula de Einstein $\Delta U = c^2 \Delta m$ (1) mencionada en la pág. 201 que contiene sólo magnitudes físicas. Esto garantiza la posibilidad de comprobaciones experimentales de las magnitudes que se diferencian completamente por su esencia material (movimiento—inercia, energía—masa y espacio—tiempo). La tercera es la fórmula de Boltzmann (163) que vincula las magnitudes físicas (sus valores numéricos se determinan eligiendo un sistema de unidades) con una magnitud matemática (probabilidad termodinámica). De aquí resulta claro el valor teórico de la fórmula de Boltzmann, la cual permite dar una interpretación materialista del segundo principio de la termodinámica y del concepto de entropía. Después, se demuestra que la probabilidad termodinámica es un número de com-

plejos*), por medio de los cuales puede realizarse la distribución espacial en cuestión. Por consiguiente, si hay $N_0$ moléculas y ellas se distribuyen así que en cada uno de los microestados se encuentra $N_1$, $N_2$, $N_3$, etc., moléculas, entonces

$$\Omega = \frac{N_0!}{N_1!\,N_2!\,N_3!\,\ldots}, \tag{165}$$

además

$$N_0 = N_1 + N_2 + N_3 + \ldots . \tag{166}$$

El análisis de las correlaciones obtenidas conduce a lo siguiente. Si se incrementa la entropía, esto ocurre como resultado o bien del aumento del numerador, o bien de la disminución del denominador en la fórmula (165). El incremento del numerador corresponde al aumento del número de moléculas, pero si el sistema es cerrado, entonces esto es imposible. El denominador será mínimo cuando los factores aislados sean iguales entre sí. Esto corresponde a la distribución completamente uniforme de las moléculas. En este caso tendremos la entropía máxima.

**Interpretación anticientífica del segundo principio de la termodinámica.** Ya que la distribución uniforme de las partículas (según la teoría cinética de la materia) es la más desordenada, la más caótica (incoherente), entonces con el aumento de la entropía crece el caos en el sistema. De lo dicho se deduce una de las formulaciones del segundo principio de la termodinámica asentada por Boltzmann: «El mundo tiende al caos» que tiene cierta semejanza con la formulación de Clausius: «La entropía en el mundo tiende al máximo».

Tales ideas motivaron diferentes interpretaciones idealistas del segundo principio de la termodinámica que se entrelazaban con los estados de ánimo religiosos y místicos y sirvieron de estímulo para la creación de la «teoría» de la muerte térmica del Universo. El acrecentamiento del caos en el mundo o de la entropía en el mundo, según opinión de los partidarios de esta «teoría», debe por último conducir a la nivelación total de la temperatura en todo el Universo lo que significaría la imposibilidad del transcurso de cualesquiera procesos y, por consiguiente, «la muerte térmica del Universo». Estas tesis anticientíficas fueron derrotadas posteriormente, en vista de que ellas se fundamentaban en concepciones falsas del Universo, como de un sistema limitado. En realidad el Universo es sin límites, no tiene ni principio, ni fin, tanto en el tiempo como en el espacio.

---

*) Los complejos son combinaciones que se diferencian una de otra sólo por los elementos propios y que se generan con determinada alteración. El número de complejos $C$ se determina como el número de combinaciones posibles de $n$ elementos respecto a $k$ elementos:

$$C = \frac{n!}{k!\,(n-k)}.$$

Examinando las leyes termodinámicas conforme al Universo infinito, se debe tener en cuenta que pueden haber divergencias y transcurrir procesos menos probables, por ejemplo, con la disminución de la entropía (tenemos que convencernos continuamente al investigar los fenómenos cósmicos). El método termodinámico de investigación no puede trasladarse mecánicamente a las reacciones atómicas.

El enfoque metafísico del segundo principio, que surge de las transformaciones de Clausius y Boltzmann, fue sometido a crítica desde diferentes puntos de vista por diferentes científicos: Smolujovski, Planck, Van der Waals, y desde un punto de vista más general, o sea, filosófico la concepción de la muerte térmica fue refutado por F. Engels en su trabajo «Dialéctica de la naturaleza».

## § 11. Ecuación de las transformaciones de estado

La aplicación del segundo principio de la termodinámica a las transformaciones de estado permite deducir una dependencia que recibió la denominación de ecuación de Clausius—Clapeyron. Esta dependencia, para los procesos de evaporación, relaciona la derivada de la presión del vapor saturado respecto a la temperatura, la variación de volumen y el efecto térmico. Para los procesos de fusión y transiciones alotrópicas ésta vincula la derivada de la temperatura de la transición según la presión, la variación del volumen y el efecto térmico.

Deduzcamos la ecuación de Clausius—Clapeyron. Para esto transformemos la sustancia desde un estado físico hasta otro, dejando la presión constante ($p = \text{const}$). Supongamos también que la temperatura se conservará invariable (esto es completamente probable), es decir, la transformación será isotérmica ($T = \text{const}$). El paso de la sustancia de un estado a otro va acompañado con la realización de trabajo

$$A = p\,(V_2 - V_2). \tag{167}$$

La verificación del mismo proceso a otras temperaturas exige otra presión y, por consiguiente, la ejecución de otro trabajo. Para aclarar la influencia de la temperatura diferenciamos la ecuación (167) respecto a la temperatura (considerando la diferencia $V_2 - V_1$ no dependiente de la temperatura):

$$\frac{dA}{dT} = (V_2 - V_1)\,\frac{dp}{dT}.$$

Multiplicando por $T$ ($T \neq 0$) los miembros izquierdo y derecho de la ecuación, obtenemos:

$$T\,\frac{dA}{dT} = T\,(V_2 - V_1)\,\frac{dp}{dT}. \tag{168}$$

Puesto que, según la ecuación (127),

$$\frac{Q_1-Q_2}{Q_1}=\frac{T_1-T_2}{T_1},$$

en el límite tenemos (siendo $Q_1-Q_2=dA$ ; $Q_1=Q$; $T_1-T_2=$ $=dT$ y $T_1=T$),

$$\frac{dA}{Q}=\frac{dT}{T}$$

o

$$Q=T\frac{dA}{dT}. \tag{169}$$

Sumando las ecuaciones (169) y (168), definitivamente obtenemos

$$Q=T(V_2-V_1)\frac{dp}{dT}. \tag{170}$$

Para el proceso de sublimación esta ecuación toma la forma siguiente:

$$Q_{\text{subl}}=T(V_{\text{vap}}-V_{\text{sól}})\frac{dp}{dT}, \tag{171}$$

para el proceso de evaporación:

$$Q_{\text{ev}}=T(V_{\text{vap}}-V_{\text{líq}})\frac{dp}{dT}. \tag{172}$$

Aquí: $Q_{\text{subl}}$ y $Q_{\text{ev}}$ son los calores de sublimación y de evaporación; $V_{\text{vap}}$ es el volumen de la cantidad de sustancia dada en estado de vapor; $V_{sól}$ y $V_{líq}$ son los volúmenes de la misma cantidad de sustancia en los estados sólido y líquido; $dp/dT$ es el coeficiente de temperatura de la variación de la presión del vapor saturado. La curva de sublimación parte del origen de coordenadas, donde $p=0$ siendo $T=0$ K; termina en el punto, cuya presión y temperatura corresponden al equilibrio del vapor, del líquido y de los cristales. A su vez desde este punto empieza la curva de evaporación que se termina en el punto, cuya presión y temperatura corresponden a la desaparición de la diferencia entre el vapor y el líquido:

$$V_{\text{vap}}=V_{\text{líq}} \quad \text{y} \quad \Delta H_{\text{ev}}=0.$$

Ambas curvas son ascendentes, dirigidas con convexidad hacia el lado del eje de temperatura y tienen un punto común.

En este punto tiene su origen la curva de fusión:

$$Q_{\text{fus}}=T(V_{\text{líq}}-V_{\text{sól}})\frac{dp}{dT}, \tag{173}$$

donde $Q_{\text{fus}}$ es el efecto térmico que acompaña la fusión. La pendiente de la curva durante la fusión se determina por la variación del volumen: si $V_{\text{líq}}-V_{\text{sól}}>0$, entonces $dp/dT>0$ y la función será ascendente; si $V_{\text{líq}}-V_{\text{sól}}<0$, entonces $dp/dT<0$ y la función

será decreciente (se tiene en cuenta $Q_{fus} > 0$). La curva debe terminarse en el punto de desaparición de la diferencia entre el estado líquido y sólido de la sustancia ($V_{líq} = V_{sól}$ y $Q_{fus} = 0$), sin embargo, a causa de las dificultades de los procesos de difusión a altas presiones la construcción de las curvas hasta este punto es irrealizable.

Si tiene lugar el proceso de transición alotrópica (polimorfa), entonces éste se describe mediante la ecuación:

$$Q_{\alpha\to\beta} = T\,(V_\beta - V_\alpha)\,\frac{dp}{dT}\,, \tag{174}$$

donde $Q_{\alpha\to\beta}$ es el efecto térmico de la transición alotrópica y
$(V_\beta - V_\alpha)$, la variación del volumen de la cantidad dada de sustancia durante la transición alotrópica.

La magnitud $dp/dT$ en las ecuaciones (173) y (174) puede ser determinada como la inversa al coeficiente que caracteriza la variación de la temperatura de fusión o de transición $\alpha \to \beta$ con la variación de la presión exterior $\left(\text{es decir, } \frac{dT}{dp}\right)$.

La variación del volumen en los procesos de fusión y transición alotrópica es generalmente pequeña, mientras que durante la evaporación y sublimación la diferencia de los volúmenes es considerable a causa de que la sustancia en estado gaseoso ocupa un volumen que supera muchas veces su mismo volumen en estado de condensación. La última circunstancia da posibilidad de hacer una serie de simplificaciones. En primer lugar, ya que en condiciones ordinarias $V_{líq}$ y $V_{sól}$ son muchas veces menores que $V_{vap}$, puede suponerse que $V_{líq} \approx \approx 0$ y $V_{sól} \approx 0$. Entonces

$$Q = TV_{vap}\,\frac{dp}{dT}\,. \tag{175}$$

En segundo lugar, supongamos que en este caso

$$V_{vap} = \frac{RT}{p}\,;$$

entonces

$$Q = \frac{RT^2}{p}\,\frac{dp}{dT}\,. \tag{176}$$

Realizamos la separación de variables y la integración:

$$\frac{dp}{p} = \frac{Q}{R}\,\frac{dT}{T^2}\,, \tag{177}$$

$$\ln\frac{p_2}{p_1} = \frac{Q}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right), \tag{178}$$

o

$$\ln\frac{p_2}{p_1} = \frac{Q}{R}\,\frac{(T_2 - T_1)}{T_1T_2}\,. \tag{179}$$

Se admitió en lo anterior la tercera suposición de que $Q$ no depende de la temperatura, es decir, $Q$ = const. Esto es cierto solamente para la integración en un pequeño intervalo de temperaturas.

Frecuentemente la ecuación (179) se presenta en la forma

$$\log \frac{p_2}{p_1} = \frac{Q\,(T_2 - T_1)}{4{,}573 T_1 T_2}\,, \tag{180}$$

donde el logaritmo natural ha sido convertido en decimal [para la conversión de los logaritmos naturales en decimales se emplea la

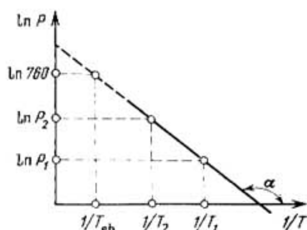



Fig. 14. Esquema del empleo de la dependencia del logaritmo de la presión ($p$, mm Hg) en función de la temperatura inversa ($T$, $K$) para la determinación gráfica de la temperatura de ebullición ($T_{eb}$) y del calor de evaporación ($Q = -R$ tg $\alpha$, a partir de los valores conocidos $p_1$ y $p_2$) correspondientes a $T_1$ y $T_2$

correlación $\ln A = 2{,}303 \log A$, y la constante de los gases se da en calorías ($R = 1{,}987$ cal/(mol·°C)].

De la integración indefinida de la ecuación (177) obtenemos

$$\log p = -\frac{Q}{4{,}573}\,\frac{1}{T} + \text{const.} \tag{181}$$

Se puede ver que si se considera el $\log p$ como función de $1/T$, entonces la dependencia es lineal. Empleando la construcción de esta dependencia lineal a partir de los dos valores de las presiones

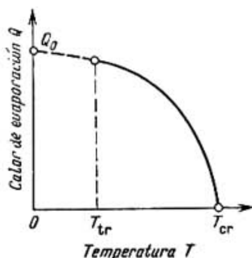



Fig. 15. Dependencia entre el calor de evaporación del líquido y la temperatura: $T_{tr}$, punto triple (equilibrio entre los cristales, el líquido y el vapor), $T_{cr}$, temperatura crítica (cuando $Q = 0$), $Q_0$, calor de evaporación hipotético (cuando $T = 0$ K)

$p_1$ y $p_2$ a los valores correspondientes de las temperaturas $T_1$ y $T_2$, se puede determinar la temperatura de ebullición y el calor de evaporación. Este último se determina con ayuda de la ecuación $Q = -R$ tg $\alpha$ (fig. 14).

Si se tiene en cuenta la ecuación que muestra la dependencia entre el efecto térmico y la temperatura (115),

$$\overline{Q} = \overline{Q}_0 + \frac{\Delta\alpha}{1} T + \frac{\Delta\beta}{2} T^2 + \frac{\Delta\gamma}{3} T^3, \tag{182}$$

cuya gráfica se da en la fig. 15, entonces, después de la sustitución de este valor $\overline{Q}$ en la ecuación (177), obtenemos:

$$d \ln p = -\frac{\overline{Q}_0}{RT^2}\,dT - \frac{\Delta\alpha}{RT}\,dT - \frac{\Delta\beta}{2R}\,dT - \frac{\Delta\gamma}{3R}\,T\,dT. \qquad (183)$$

La integración de esta expresión respecto a la temperatura de la ecuación que recibió la denominación de ecuación desarrollada de Clausius—Clapeyron:

$$\ln p = \frac{\overline{Q}_0}{R}\frac{1}{T} - \frac{\Delta\alpha}{R}\ln T - \frac{\Delta\beta}{2R}\,T - \frac{\Delta\gamma}{6R}\,T^2 + \text{const}. \qquad (184)$$

## § 12. Determinación experimental de la presión del vapor saturado

La determinación de la presión del vapor saturado se realiza por dos métodos: el estadístico y el dinámico. En el primer caso se mide la presión por encima del líquido a una temperatura determinada; en el segundo se mide la temperatura de ebullición a la presión dada.

**Métodos estadísticos o directos.** Con temperaturas medias es un caso simplísimo, en el cual se puede emplear el tubo barométrico (fig. 16) colocado en el

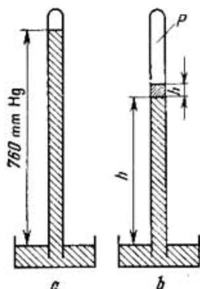



Fig. 16. Esquema de determinación de la presión del vapor saturado por el método estadístico:
a, tubo barométrico sin el líquido a investigar, b, tubo con el líquido a investigar

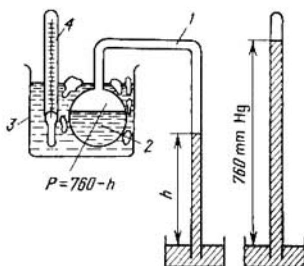



Fig. 17. Esquema del método de determinación de la presión del vapor saturado a temperaturas más bajas que la ambiente:
1, tubo manométrico, 2, recipiente de vidrio con la sustancia a investigar, 3, termostato, 4, termómetro

termostato. Encima del mercurio se encuentra el líquido a examinar. La diferencia de niveles del mercurio junto con la corección correspondiente en la densidad ($\rho$) del líquido da la presión del vapor saturado a la temperatura dada:

$$p = 760 - h - \frac{h_1}{\rho}\ \text{mm Hg}$$

ya que el mercurio tiene una presión de vapor saturado propia, entonces, a veces, en lugar de mercurio se emplean aleaciones de fusión fácil y para temperaturas altas se utiliza estaño en el tubo barométrico de cuarzo.

Con temperaturas más bajas que la ambiente se emplea un instrumento, cuyo esquema de principio viene dado en la fig. 17. El recipiente de vidrio *2* con el líquido a examinar está equipado con el tubo manométrico *1*, encorvado en ángulos rectos. El recipiente se instala en el termostato *3* que se utiliza para la obtención de temperaturas bajas. La presión del vapor saturado sobre el líquido se determina por la diferencia entre la presión atmosférica registrada con el barómetro y la altura del mercurio en el tubo *1*. La temperatura se mide con el termómetro *4*.

Para trabajos que requieren mayor exactitud la presión se mide con manómetros más perfectos. El manómetro más difundido para este fin es el de Mc Leod (fig. 18) que está compuesto por el balón *2* con el capilar *1* en su parte superior. Al tubo de evacuación *3* que une el manómetre con aparato se suelda el

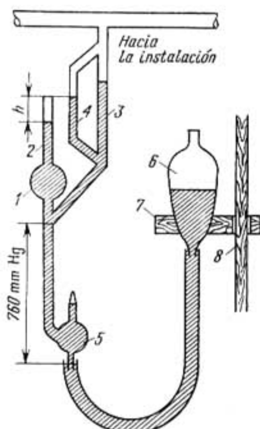



Fig. 18. Esquema del manómetro de Mc Leod

*1*, balón, *2*, tubo capilar, *3*, tubo eductor, *4*, tubo capilar lateral, *5*, atrapador, *6*, depósito de mercurio, *7*, soporte, *8*, cremallera para el despazamiento del soporte

capilar lateral *4*, predestinado para la comparación de las alturas de las columnas de mercurio en los capilares *1* y *4*. El manómetro está unido, con ayuda del atrapador *5* que corta el aire, con el depósito de mercurio *6* instalado en el soporte de elevación *7*, el cual se desplaza por la cremallera vertical *8*.

El procedimiento de medición de la presión con este manómetro consiste en que en el capilar *2* se comprime el gas, y de un modo indirecto, conociendo el grado de compresión y el volumen del gas en estado de compresión, se calcula la presión desconocida en el aparato. Si se designan el volumen del balón *1* por la letra $V$, el volumen del capilar *2* por $v$, el volumen del gas después de la compresión por $v_1$, la presión en la armadura por $p$ y la diferencia de niveles en el capilar *2* y en el capilar lateral *4* por $h$, entonces según la ley de Boyle—Mariotte:

$$p\,(V+v) = hv_1,$$

y ya que

$$v_1 = hs,$$

donde $s$ es el área de la sección transversal del capilar, entonces la presión a medir es:

$$p = \frac{hv_1}{V+v} + \frac{h^2 s}{V+v} = h^2 k.$$

Para el manómetro dado $k = \frac{s}{V+v} = \text{const.}$

Como se ve en la fig. 18, en este caso la altura del mercurio en el capilar lateral *4* debe estar en el nivel del extremo superior del capilar del balón *2*.

**Métodos dinámicos o indirectos.** En la fig. 19 se muestra el esquema de *una instalación para determinar la presión del* vapor saturado por el método dinámico. El recipiente *1* colocado en el calentador, contiene el líquido que se somete a prueba, la temperatura de cuyos vapores se determina con el termómetro *2*. En el sistema se crea, con ayuda de la bomba de vacío, distintas rarificaciones que se miden con el vacuómetro *5*. En el condensador *3* que es una camisa con agua fría corriente, el aire bombeado se libera de los vapores que se

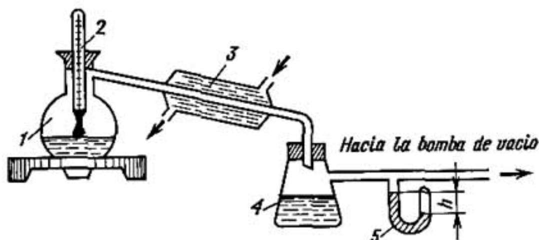



Fig. 19. Esquema de determinación de la presión del vapor saturado por el método dinámico:

*1*, recipiente de vidrio con el líquido a investigar, *2*, termómetro, *3*, condensador, *4*, colector del condensador, *5*, vacuómetro

condensan en el recipiente *4*. Determinando la temperatura de ebullición del líquido (es decir, la temperatura del proceso activo de evaporación del líquido de todo el volumen) a presiones diferentes en el sistema, obtenemos a la vez la dependencia funcional entre la presión del vapor saturado y la temperatura.

Entre otros métodos dinámicos para determinar la presión del vapor saturado sobre metales sólidos, que se caracterizan por tener magnitudes infinitesimales de la presión del vapor saturado, se debe indicar el método fundamentado en la medición de la velocidad de evaporación a través de un orificio muy pequeño, así como el método de ponderación de alambre que se evapora.

## *Determinación de la presión del vapor saturado por encima de los compuestos y aleaciones químicamente activos y no estables*

Las mediciones de la presión del vapor saturado de los componentes de una aleación o de un compuesto se complican, por que en el vapor pueden existir moléculas del compuesto, asociaciones de los átomos y los propios átomos de los componentes, a causa de lo cual surge la necesidad de investigar también la composición química y molecular del vapor. Además de esto, las sustancias líquidas y sólidas varían su composición química debido a la descomposición y por eso los resultados de la medición deben ser referidos no sólo a la temperatura determinada, sino también a la concentración determinada.

Tiene grandes posibilidades el método de espectrometría de masa fundamentado en la determinación de la relación de la masa a la carga de los iones, que surgen con la interacción del flujo de gas o de vapor de sustancia con el haz de electrones. Por medio de la intensidad de los haces iónicos se calcula la presión de los componentes del flujo de gas (de vapor). Para este fin se evaporan los

compuestos o las aleaciones de crisoles de grafito, metálicos o de otros a través de un orificio de 0,3 a 3 mm de diámetro (en el método de Knudsen) o de superficie abierta (en el método de Langmuir). Aunque el método de espectrometría de masa es muy sensible, no obstante, es imposible medir con su ayuda los valores absolutos de las presiones. Además, la interacción de la sustancia con los electrones conduce, en la mayoría de los casos, a la variación de la composición atómico-molecular del gas o del vapor.

La presión del vapor saturado de los componentes de la mezcla de gas o de vapor puede ser determinada por el método de volumen constante. Para esto una parte del recipiente de vidrio refractario o de cuarzo, que tiene un volumen determinado, después del establecimiento del equilibrio se separa soldando la parte, que contiene la sustancia a evaporar, y luego el condensado que en esta parte se forma, se somete al análisis químico. Los resultados del análisis sirven de datos iniciales para el cálculo de las presiones del vapor de los componentes por la ecuación de Mendeléiev—Clapeyron (26).

Si el vapor sobre la sustancia que se descompone tiene composición simple, se emplean los siguientes métodos: de ponderación, de punto de rocío y de densidad óptica.

En el método de ponderación se emplea el mecanismo de placas, balanzas analíticas y tubos con calentamiento de dos zonas. La descomposición de la sustancia en una parte del tubo y su condensación en otra permite determinar por las indicaciones de las balanzas (no siempre se ejecuta la ponderación continuamente, con frecuencia se realiza al cabo de lapsos determinados) la cantidad de sustancia trasladada, proporcional a su volatilidad.

En el método de punto de rocío la sustancia se pone en el tubo con vástago. La temperatura del vástago baja lentamente hasta la aparición del condensado, mientras la parte restante de sustancia en el tubo se mantiene a la temperatura constante prefijada. Por medio de la temperatura fijada al aparecer las primeras gotas de condensado («de rocío») se determina la presión del vapor saturado sobre la sustancia.

Al medir con ayuda de fotometría de un haz de luz monocromática la densidad óptica del vapor, se puede también juzgar acerca de la presión del vapor saturado sobre la sustancia, en vista de que estas dos características son proporcionales una a la otra.

Todos los tres métodos enumerados necesitan experimentos preliminares con un componente volátil. Después de la calibración del aparato se puede realizar la medición de la presión de este componente sobre la sustancia que se descompone.

Se debe mencionar un grupo de métodos estadísticos directos empleados para medir las presiones del vapor saturado, en los cuales se utilizan los instrumentos de cero. La sustancia a investigar se coloca en un tubo unido por un capilar con el instrumento de vidrio o de cuarzo (que se deforma bajo la acción de la presión con una espiral o con una pared encorvada «cucharita»). Primero se gradúa el instrumento de cero a base de las sustancias con presión conocida, empleando contrapresión del gas inerte, es decir, se determina la corrección de graduación a la magnitud de la contrapresión a partir del grado de deformación del instrumento de cero.

En los últimos años cada vez es más amplia la utilización de los métodos que emplean isótopos radiactivos.

## PROBLEMAS

*Problema 1.* La entropía atómica del plomo en condiciones normales es igual a 15,49 cal/(átomo-g °C).

Se pide determinar la entropía del plomo sólido a la temperatura de fusión de 327° C si la dependencia entre la temperatura y su capacidad calorífica se expresa por la ecuación

$$C_p = 5{,}77 + 2{,}02 \cdot 10^{-3}\ T.$$

**Solución.** Para obtener la respuesta del problema hacemos uso de la ecuación (145):

$$S_{T_2}=S_{T_1}+\int_{T_1}^{T_2}\frac{C_p}{T}\,dT;$$

$$S_{600\text{ K}}=S_{298\text{ K}}+\int_{298\text{ K}}^{600\text{ K}}\frac{1}{T}\,(5,77+2,02\cdot 10^{-3}T)\,dT=$$

$$=15,49+5,77\cdot 2,303\log\frac{600}{298}+2,02\cdot 10^{-3}\,(600-298)=$$

$$=20,14\ \text{cal/átomo-g}\cdot{}^{\circ}\text{C}).$$

*Problema 2.* Se pide determinar el cambio de entropía durante la fusión de 1 kg de cobre, si el calor específico de fusión del cobre es 41,6 cal/g y su temperatura de fusión, 1083° C.

**Solución.** En vista de que la fusión del cobre tiene lugar isotérmicamente, hacemos uso de la ecuación (159):

$$\Delta S=\frac{Q}{T}=\frac{41,6}{1356}=0,03068\ \text{cal/(g}\cdot{}^{\circ}\text{C)}.$$

Por consiguiente, el cambio de entropía durante la fusión de 1 kg de cobre es 30,68 cal/°C.

*Problema 3.* El calor específico de evaporación del agua a 100° C es igual a 539 cal/g, el calor específico del agua es 1 cal/(g·°C) y el calor específico del vapor a presión constante es 0,477 cal/(g·°C). Se requiere encontrar el cambio de entropía durante la transformación de 100 g de agua que tenía una temperatura de 0° C, en vapor calentado hasta 120° C.

**Solución.** El cambio de entropía buscado está constituido por tres partes: el cambio durante el calentamiento desde 0 hasta 100° C, el cambio con la evaporación (proceso isotérmico) y el cambio en el calentamiento desde 100 hasta 120° C.

Por consiguiente:

$$S_{T_2}-S_{T_1}=\int_{T_1}^{T_{\text{eb}}}C_{\text{liq}}\frac{dT}{T}+\frac{Q_{\text{ev}}}{T_{\text{eb}}}+\int_{T_{\text{eb}}}^{T_2}C_{\text{vapor}}\frac{dT}{T}\ ;$$

de donde

$$\Delta S=\int_{273\text{ K}}^{373\text{ K}}\frac{dT}{T}+\frac{539}{373}+\int_{373\text{ K}}^{393\text{ K}}0,477\frac{dT}{T}=$$

$$=2,303\log\frac{373}{273}+\frac{539}{373}+0,477\cdot 2,303\log\frac{393}{373}=1,7817\ \text{cal/(g. °C)}.$$

El valor obtenido del cambio de entropía es el específico; para la transformación de 100 g de agua, el cambio de entropía es de 178,17 cal/°C.

*Problema 4.* 12 g de oxígeno se enfrían desde 20 hasta —40° C. Simultáneamente se eleva la presión desde 1 hasta 60 atm. ¿Cuál será el cambio de entropía, si la capacidad calorífica molecular del oxígeno a presión constante es igual a 6,97 cal/(mol·°C)

**Solución.** Puesto que el cambio de entropía durante el paso del estado $P_1 = 1$ atm y $t_1 = 20°$ C al estado $P_2 = 60$ atm y $t_2 = -40°$ C no depende del camino del proceso, entonces para aligerar la solución del problema imaginamos este paso compuesto de dos procesos: isobárico e isotérmico y según la ecuación (160), tenemos

$$\Delta S = \frac{m}{M}\left(C_p \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{p_1}{p_2}\right) =$$

$$= \frac{12}{32}\left(6,97 \cdot 2,303 \log \frac{233}{293} + 4,573 \log \frac{1}{60}\right) = -3,312 \text{ cal/°C}.$$

*Problema 5.* La temperatura de transición del azufre rómbico en monoclínico a la presión de 1 atm es igual a 95,6° C, el calor de transición es 3,12 cal/°C. Se pide determinar la diferencia de volúmenes del azufre rómbico y del monoclínico, si $dT/dp = 0,0399 \cdot$°C/atm.

**Solución.** Para determinar la diferencia de volúmenes hacemos uso de la ecuación (174), de donde

$$\Delta V = \frac{Q}{T} \cdot \frac{dT}{dp} = \frac{3,12 \cdot 41,3 \cdot 0,0399}{368,6} = 0,01395 \text{ cm}^3/\text{g}.$$

Para obtener la respuesta en cm³/g se necesita hacer uso de la siguiente correlación de las unidades de energía: 1 cal = 41,3 cm³-atm.

*Problema 6.* La densidad del bismuto líquido y sólido a la temperatura de su fusión (271° C) es igual a 10,005 y 9,637 g/cm³ respectivamente. El calor atómico de fusión del bismuto es 2600 cal/átomo·g. Se necesita determinar a qué temperatura se funde el bismuto con una presión de 50 atm.

**Solución.** Previamente determinamos el valor del coeficiente $dT/dp$ a partir de la ecuación (173):

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(V_{\text{líq}} - V_{\text{sól}})}{Q} = \frac{544\left(\frac{1}{10,005} - \frac{1}{9,677}\right)}{\frac{2600}{209} 41,3} = -0,004 \text{ °C/atm}.$$

Como $\frac{dT}{dp} < 0$, entonces la temperatura de fusión baja al aumentar la presión. Después, haciendo uso de la correlación aproximada

$$\frac{dT}{dp} \approx \frac{\Delta T}{\Delta p},$$

se determina la temperatura de fusión del bismuto a la presión de 50 atm:

$$t_2 = t_1 + (p_2 - p_1)\frac{dT}{dp} = 271 + (50 - 1)(-0,004) = 270,8 \text{ °C}.$$

*Problema 7.* El volumen específico del hielo a 0° C es igual a 1,091 cm³/g, el del agua, 1,000 cm³/g el calor de fusión del hielo es 80 cal/g. Se pide determinar la variación de la temperatura de fusión del hielo al variar la presión en 1 atm, además,¿ a qué temperatura se funde hielo a la presión de su vapor (4,6 mm Hg)?

**Solución.** De acuerdo con la ecuación (173) es fácil encontrar el valor del coeficiente de variación de la temperatura de fusión con la presión:

$$\frac{dT}{dp} = T\frac{(U_{\text{líq}} - V_{\text{sól}})}{Q} = 273\,\frac{1,000 - 1,091}{80 \cdot 41,3} = -0,0075 \text{ °C/atm}.$$

Luego, se puede determinar la temperatura de fusión del hielo después de la variación de la presión (4,6—760)/760 = —0,9938 atm. Puesto que a 1 atm la

temperatura de fusión es 0° C, entonces con su disminución en 0,9938 atm la temperatura de fusión será igual a

$$t = \Delta p \frac{dT}{dp} = (-0,9938)(-0,075) = +0,0073\ °C.$$

*Problema 8.* Las presiones del vapor saturado del alcohol etílico a las temperaturas de 70 y 80° C son iguales a 540,9 y 811,8 mm Hg, respectivamente. Se requiere calcular el calor específico de fusión del alcohol.

**Solución.** Hacemos uso de la ecuación de transformaciones de estado en forma integral (180)

$$Q = \frac{4,573T_1T_2}{M(T_2 - T_1)} \log \frac{p_2}{p_1} = \frac{4,573 \cdot 343 \cdot 353}{46(353 - 343)} \log \frac{811,8}{540,9} = 212 \text{ cal/g}.$$

## Capítulo III

# FUNCIONES TERMODINAMICAS CARACTERISTICAS

Para lograr definir unívocamente durante el equilibrio termodinámico las propiedades de un sistema, cuyo estado se determina mediante algunos parámetros ($p$, $V$ y $T$), es insuficiente conocer la ecuación de estado que liga la presión, el volumen y la temperatura de este sistema. Para la característica total es necesario conocer además la ecuación que permite determinar la energía del sistema a base de los parámetros de estado conocidos. El análisis del primero y segundo principios de la termodinámica muestra que el número de ecuaciones indispensables para la característica total del estado del sistema, se puede reducir de dos hasta una, en vista de que todas las magnitudes necesarias para este fin pueden ser expresadas por cierta función de variables independientes y sus derivadas.

Tales funciones recibieron la denominación de funciones características. Sobre todo frecuentemente en calidad de tales funciones se emplean: la energía interna ($U$), la entalpía ($H$), la energía libre ($F$) y el potencial termodinámico ($G$)*).

Cualquier propiedad del sistema puede ser expresada en forma explícita a través de estas funciones características ($U$, $H$, $F$ y $G$) y sus derivadas. Sin embargo, el empleo de una u otra función depende de las condiciones concretas que determinan la elección de las variables independientes y éstas a su vez determinan la elección de la función característica que se emplea. Las expresiones en proporción matemática más simples para las diferentes propiedades del sistema

*) La entropía ($S$) también pertenece al número de funciones características. Esta fue examinada en los repartos anteriores (véase las págs. de 74 a 80).

se obtienen al examinar $U$ como función de $V$ y $S$:

$$U = f(V, S); \quad (185)$$

$H$ como función de $p$ y $S$:

$$H = f(p, S); \quad (186)$$

$F$ como función de $V$ y $T$:

$$F = (V, T); \quad (187)$$

y $G$ como función de $p$ y $T$

$$G = f(p, T). \quad (188)$$

Al emplear las funciones $U$ y $H$, una de las variables independientes es la entropía. La imposibilidad de medir directamente la entropía representa un problema considerable durante el empleo de las funciones $U$ y $H$. Esta es una de las causas por la que con mayor frecuencia se emplean las funciones $F$ y $G$ de las variables independientes $V$ y $T$ o $P$ y $T$ que son cómodas para la medición. Asímismo no se debe en todos los casos usar sólo una de estas funciones. Por ejemplo, si tratamos de emplear la función $F$, cuando por las condiciones del experimento es indispensable tomar $p$ y $T$ en calidad de variables independientes, entonces la función $F$ no será característica y dará la expresión para la serie de propiedades del sistema en forma no implícita. Por consiguiente, para el caso en cuestión es necesario hacer uso de la función $G$.

## § 13. Energía interna

De acuerdo con la ecuación (185) la energía interna es función característica de las variables independientes $V$ y $S$. Como en el caso de cualquier otra función de estado, la diferencial de la función $U$ es diferencial completa y, por consiguiente, puede ser presentada en forma de la suma de las diferenciales parciales respecto a las variables independientes:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS. \quad (189)$$

Al utilizar la ecuación (3) del primer principio de la termodinámica $dQ = dU + dA$, donde $dA = p\,dV$, y la ecuación (136) del segundo principio de la termodinámica $dQ = T\,dS$, obtenemos

$$T\,dS = dU + p\,dV,$$

de donde

$$dU = T\,dS - p\,dV. \quad (190)$$

Comparando las ecuaciones (189) y (190), vemos que

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad (191)$$

y

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p. \quad (192)$$

De este modo, sabiendo que $U = f(V, S)$, obtenemos fácilmente los valores $T$ y $p$ de las variables que faltan para la característica del sistema. Además se hace evidente que la temperatura es una medida del incremento de la energía interna del sistema al aumentar la entropía a volumen constante, mientras la presión es una medida de disminución de la energía interna con el aumento del volumen siendo el valor de la entropía constante. El sentido y la curvatura de las curvas se determinan con ayuda de la primera y segunda derivadas

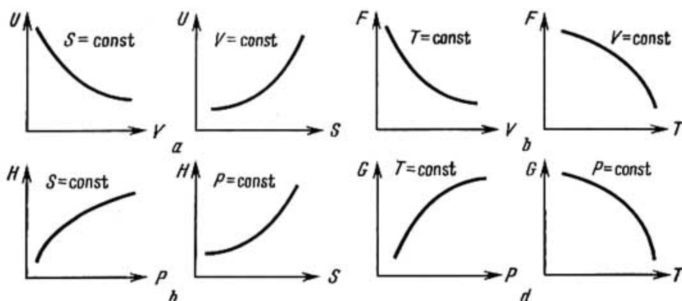



Fig. 20. Esquemas de variación de las funciones características con la variación de los parámetros independientes correspondientes

de la función correspondiente respecto al parámetro de estado (fig. 20). Los resultados del análisis de la dependencia existente entre la energía interna y el volumen y la entropía se citan en la fig. 20, *a*.

Además, la variación de la energía interna del sistema a volumen constante determina el valor del efecto térmico con ayuda de la correlación (83)

$$\Delta U = Q_V = -\overline{Q}_V.$$

## § 14. Entalpía

La entalpía según la ecuación (186) es una función característica de variables independientes $p$ y $S$.

Por consiguiente:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S dp + \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p dS. \qquad (193)$$

El cambio de entalpía del sistema a presión constante determina el valor del efecto térmico por medio de la ecuación (88)

$$\Delta H = Q_p = -\overline{Q}_p.$$

A partir de la ecuación (3) del primer principio de la **termodinámica** $dQ = dU + dA$, donde $dQ = dH$ y $dA = p\,dV$ a $p =$ **const, obtenemos** $dH = dU + pdV$, y después de la integración:

$$\int_1^2 dH = \int_1^2 dU + p\int_1^2 dV,$$

$$H_2 - H_1 = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1),$$

o

$$H_2 - H_1 = (U_2 + pV_2) - (U_1 - pV_1).$$

De aquí se desprende que la relación entre las funciones $H$ y $U$ se determina por medio de la fórmula

$$H = U + pV. \qquad (194)$$

Diferenciando la expresión obtenida, obtenemos

$$dH = dU + p\,dV + V\,dp.$$

Luego, sustituimos el valor $dU$ de la ecuación (190):

$$dH = T\,dS - p\,dV + p\,dV + V\,dp,$$

después de lo cual obtenemos

$$dH = T\,dS + V\,dp. \qquad (195)$$

Comparando las ecuaciones (193) y (195), obtenemos que

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T, \qquad (196)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V. \qquad (197)$$

El fácil ver que la temperatura es una medida del incremento de la entalpía del sistema al aumentar la entropía a presión constante, y el volumen es una medida del incremento de la entalpía al aumentar la presión a valor constante de la entropía (fig. 20, *b*).

A veces a la entalpía se denomina *contenido calorífico*. Además, el hecho de que $\Delta U = -\overline{Q}_V$ y $\Delta H = -\overline{Q}_p$, sirvió de causa para que surgiera la terminología, según la cual se denominan $U$ y $H$ funciones caloríficas. También, a veces se denomina $U$ energía interna del sistema a volumen constante y $H$, energía interna del sistema a presión constante.

## § 15. Potencial isocoro-isotérmico. (Energía libre)

Conforme a la ecuación (187) la energía libre es función característica de las variables independientes $V$ y $T$. Por consiguiente:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT. \qquad (198)$$

Según el primer principio de la termodinámica: $dQ = dU + dA$ o $dA = dQ - dU$, de donde

$$dA = T\,dS - dU.$$

Integrando esta ecuación cuando el volumen y la temperatura son constantes, obtenemos:

$$A_V = T\,(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1)$$

o

$$A_V = -[(U_2 - TS_2) - (U_1 - TS_1)].$$

Si se introduce la designación

$$F = U - TS, \tag{199}$$

entonces

$$A_V = -(F_2 - F_1) = -\Delta F, \tag{200}$$

es decir, el trabajo del sistema a temperatura y volumen constantes es igual a la disminución de la función $F$ en el proceso a examinar. De la expresión (199) se deduce que a temperatura y volumen constantes toda la energía interna $U$ del sistema no puede convertirse en trabajo. En trabajo se transforma sólo una parte la que sobra después de restar $TS$ de $U$. Esta se designó por $F$ y se denominó energía libre. Así pues, se denomina energía libre aquella parte de la energía interna del sistema que puede ser transformada en trabajo a temperatura constante. Este trabajo ($A_V$) se denomina trabajo útil y, si el proceso es reversible, es máximo. La magnitud del trabajo máximo útil $A_V$ no incluye en sí el trabajo del cambio de volumen ya que, además de temperatura constante, en deducción se tomó también constante el volumen del sistema. Por ejemplo, este trabajo puede ser eléctrico realizado por un elemento galvánico.

Aquella parte de la energía interna que a temperatura constante no se transforma en trabajo ($TS$), se denomina energía ligada o inútil. Cuanto mayor sea la entropía del sistema, tanto mayor será su energía ligada, ya que la entropía es energía ligada, referida a 1° C. Diferenciando la ecuación (199), obtenemos:

$$dF = dU - T\,dS - S\,dT.$$

Luego sustituimos, según la ecuación (190):

$$dU = T\,dS - p\,dV,$$

por lo tanto,

$$dF = -p\,dV - S\,dT. \tag{201}$$

Comparando las ecuaciones (198) y (201), encontramos que

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p \tag{202}$$

y

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S. \tag{203}$$

De este modo, la presión es la medida de la disminución de la energía libre del sistema al aumentar el volumen a temperatura constante, y la entropía es la medida de la disminución de la energía libre al aumentar la temperatura a volumen constante del sistema (fig. 20, *c*).

## § 16. Potencial isobárico-isotérmico (termodinámico)

El potencial termodinámico (isobárico) es función característica de las variables independientes $p$ y $T$ y, por consiguiente:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT. \qquad (204)$$

Al igual que la entalpía se diferencia de la energía interna en la

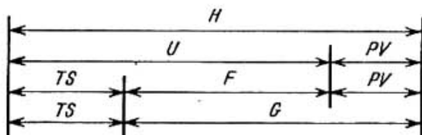



Fig. 21. Esquema de las correlaciones entre las funciones termodinámicas básicas

magnitud $pV$, el potencial termodinámico se diferencia de la energía libre en $pV$ (fig. 21), es decir,

$$G = F + pV = U - TS + pV. \qquad (205)$$

Realizando el proceso a presión y temperatura constantes obtenemos

$$+(G_2 - G_1) = +(F_2 - F_1) + p\,(V_2 - V_1),$$

o, designando

$$A_p = -(G_2 - G_1) = -\Delta G$$

y tomando en consideración que

$$-(F_2 - F_1) = -\Delta F = A_V,$$

obtenemos

$$A_p = A_V + p\,(V_1 - V_2), \qquad (206)$$

donde $A_p$ es el trabajo máximo total del sistema, el que es igual a la disminución del potencial termodinámico a temperatura y presión constantes. Dicho trabajo está formado por el trabajo máximo útil $A_V$ del sistema y por el trabajo de compresión $p\,(V_2 - V_1)$.

Diferenciando la ecuación (205), obtenemos

$$dG = dU - T\,dS - S\,dT + p\,dV + V\,dp. \qquad (207)$$

Luego, sustituimos $dU = T\,dS - p\,dV$ según la ecuación (190), después de lo cual obtenemos:

$$dG = V\,dp - S\,dT. \tag{208}$$

La comparación de las ecuaciones (204) y (208) muestra que

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \tag{209}$$

y

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S. \tag{210}$$

Es fácil ver que el volumen del sistema es la medida del incremento del potencial termodinámico del sistema al aumentar la presión a temperatura constante, y la entropía es la medida de la disminución del potencial termodinámico al aumentar la temperatura a presión constante (véase la fig. 20, *d*).

El hecho de que $\Delta F = -A_V$, y $\Delta G = -A_p$, sirvió de causa para que surgiera la terminología, según la cual se denominan $F$ y $G$ funciones de trabajo. $F$ se denomina a veces energía libre del sistema a volumen constante y $G$, energía libre del sistema a presión constante. Además, se denomina $F$ función o energía libre de Helmholtz, y $G$, función, potencial o energía libre de Gibbs. En los últimos tiempos, por una proposición de la Academia de Ciencias de la URSS, se difundió una nueva terminología, según la cual la función $F$ lleva la denominación de potencial isocoro-isotérmico (o isocoro), y la función $G$ se denomina potencial isobaro-isotérmico (o isobárico).

Finalizando el análisis de las funciones características (termodinámicas) y de sus derivadas, es necesario advertir que al igualar los segundos miembros de las fórmulas (191) y (196), (192) y (202), (197) y (209), (203) y (210), se puede obtener la relación entre las derivadas parciales de las funciones características respecto a diferentes parámetros, conocidas bajo la denominación *de ecuaciones de Maxwell*:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T;$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p.$$

## § 17. Primero y segundo principios de la termodinámica unificados (ecuación de Gibbs—Helmholtz)

Según la ecuación (199) y el valor de la entropía, dado por la ecuación (203), tenemos:

$$F = U + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V. \tag{211}$$

Esta precisamente es la ecuación de Gibbs—Helmholtz para los procesos que transcurren a volumen constante. Escribamos esta ecua-

ción para dos estados del sistema:

$$F_1 = U_1 + T\left(\frac{\partial F_1}{\partial T}\right)_V$$

y

$$F_2 = U_2 + T\left(\frac{\partial F_2}{\partial T}\right)_V.$$

Luego, restando una ecuación de otra, obtenemos

$$F_1 - F_2 = U_1 - U_2 + T\frac{\partial}{\partial T}(F_1 - F_2)$$

y

$$\Delta F = \Delta U + T\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V.$$

De aquí:

$$A_V = \overline{Q}_V + T\left(\frac{\partial \Delta A_V}{\partial T}\right)_V; \qquad (212)$$

esta es otra forma de presentar la ecuación (211).

De acuerdo con las ecuaciones (205) y (194) y con el valor de la entropía, dado por la ecuación (210), tenemos

$$\Delta G = \Delta H + T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p. \qquad (213)$$

Esta es la ecuación de Gibbs—Helmholtz para los procesos que transcurren a presión constante. Repitiendo los razonamientos, análogos a aquellos que empleamos para la deducción de la ecuación (212), obtenemos la ecuación

$$A_p = \overline{Q}_p + T\left(\frac{\partial A_p}{\partial T}\right)_p, \qquad (214)$$

la cual es otra forma de presentar la ecuación (213).

## § 18. Sentido de transcurso de los procesos y condiciones termodinámicas de equilibrio

Puesto que, según el segundo principio de la termodinámica, en el sistema es posible sólo el aumento de la entropía (durante los procesos irreversibles), mas no su disminución y en un caso límite, la conservación de la constancia de ésta (durante los procesos reversibles), entonces el sistema se encuentra en equilibrio estable, si su entropía es máxima en las condiciones dadas.

Por consiguiente, la condición

$$dS \geqslant 0, \qquad (215)$$

es condición general para transcurso de los procesos en el sentido del equilibrio estable, donde el signo *igual* se refiere al estado de equilibrio, y el signo *mayor que*, al proceso espontáneo.

A la condición de equilibrio se le pueden dar también otras formulaciones. Según las ecuaciones (201) y (208), tenemos

$$dF = -p\,dV - S\,dT$$

y

$$dG = V\,dp - S\,dT.$$

De este modo, tomando en consideración la expresión (215), la condición

$$dF \leqslant 0 \tag{216}$$

será condición general de transcurso de los procesos a temperatura y volumen constantes en el sentido del equilibrio estable; por consiguiente, en cualquier sistema espontáneamente pueden transcurrir sólo aquellos procesos que van acompañados con disminución de $F$, con la particularidad de que la obtención del valor mínimo de $F$, en las condiciones dadas es el límite de su transcurso, es decir, la condición de equilibrio.

Lo mismo que la condición

$$dG \leqslant 0 \tag{217}$$

será condición general de transcurso y equilibrio de los procesos a temperatura y presión constantes; por consiguiente, en los sistemas que se encuentran a temperatura y presión constantes pueden transcurrir espontáneamente sólo aquellos procesos que van acompañados con la disminución de $G$, con la particularidad de que cierto valor de $G$, mínimo en las condiciones dadas, sirve de límite de su transcurso, es decir, de condición de equilibrio.

Formulaciones análogas pueden hacerse en relación a todas las funciones características. De este modo, en todos los procesos espontáneos tiene lugar la disminución de las funciones características $U$, $H$, $F$ y $G$, y su equilibrio se caracteriza por sus valores mínimos en las condiciones dadas.

## § 19. Potencial químico y características termodinámicas de las soluciones

En el curso de los procesos químicos tiene lugar no sólo la variación de parámetros del sistema, tales como el volumen, la presión y la temperatura, sino que también cambia su composición. Gibbs propuso emplear, en cuanto a tales sistemas, para examinar el equilibrio, la noción sobre potencial químico, que se designa por la letra $\mu$ con los índices correspondientes.

Los potenciales químicos desde el punto de vista matemático son derivadas parciales de las funciones características (su elección se determina al escoger los parámetros independientes del sistema) respecto al número de moles de un componente dado del sistema con valores constantes de los parámetros independientes y con las can-

tidades constantes de todos los componentes restantes:

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial U}{\partial n_1}\right)_{V,\, S,\, n_2,\, n_3,\, \ldots}; \tag{218}$$

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial H}{\partial n_1}\right)_{p,\, S,\, n_2,\, n_3,\, \ldots}; \tag{219}$$

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial F}{\partial n_1}\right)_{V,\, T,\, n_2,\, n_3,\, \ldots}; \tag{220}$$

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{p,\, T,\, n_2,\, n_3,\, \ldots}; \tag{221}$$

Si se introducen las concentraciones molares (fracciones)

$$x_i = n_i / \sum n_i, \tag{222}$$

entonces

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial U}{\partial x_1}\right)_{V,\, S,\, x_2,\, x_3,\, \ldots}; \tag{223}$$

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial H}{\partial x_1}\right)_{p,\, S,\, x_2,\, x_3,\, \ldots}; \tag{224}$$

$$\mu_1 = \left(\frac{dF}{\partial x_1}\right)_{V,\, T,\, x_2,\, x_3,\, \ldots}; \tag{225}$$

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial G}{\partial x_1}\right)_{p,\, T,\, x_2,\, x_3,\, \ldots}; \tag{226}$$

En vista de que $U$, $H$, $F$ y $G$ son funciones de estado, entonces tenemos:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V,\, S} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{p,\, S} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{V,\, T} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,\, T} \tag{227}$$

y

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial x_i}\right)_{V,\, S} = \left(\frac{\partial H}{\partial x_i}\right)_{p,\, S} = \left(\frac{\partial F}{\partial x_i}\right)_{V,\, T} = \left(\frac{\partial G}{\partial x_i}\right)_{p,\, T} \tag{228}$$

es decir, el potencial químico de la sustancia dada $i$ no depende de la elección de las variables independientes que determinan el estado del sistema.

El potencial químico es factor de intensidad (grado de intensidad) de la energía química de la sustancia dada en el sistema, en vista de que la energía química, lo mismo que cualquier otro tipo de energía, se puede considerar como el producto del factor de intensidad por el factor de capacidad. El número de moles o la concentración de la sustancia en cuestión será en el caso dado el factor de capacidad. Por consiguiente, el incremento de la energía química se puede presentar como $\mu_i\, dn_i$ o $\mu_i\, dx_i$. Además, en el estado de equilibrio no tiene lugar transformación de la energía química, es decir

$$\sum \mu_i\, dn_i = 0 \tag{229}$$

o

$$\sum \mu_i\, dx_i = 0. \tag{230}$$

El potencial químico es la medida de la variación de la función característica, siendo constantes los parámetros correspondientes y las masas (concentraciones) de todas las sustancias, a excepción de la masa (concentración) de aquel componente, cuya cantidad se cambia en el sistema. Por consiguiente, el potencial químico se puede *considerar o bien como el efecto térmico correspondiente* ($\widetilde{Q}_V = -\Delta U$ o $\widetilde{Q}_p = -\Delta H$), o bien como el trabajo realizado ($A_V = -\Delta F$ o $A_p = -\Delta G$) al variar la masa (concentración) de la sustancia dada en el sistema y la elección prefijada de las variables.

Imaginemos que varios sistemas forman un sistema común, además el factor de capacidad de este sistema nuevo es igual a la suma de los factores de capacidad de sus componentes, y los factores de *intensidad de los sistemas iniciales son iguales. Mas si esto no es así,* en el sistema empieza un proceso que transcurre en dirección de la igualación de los factores de intensidad debido a la variación de los factores de capacidad. Por consiguiente, para el equilibrio del sistema es indispensable la igualdad de los potenciales químicos de cada sustancia en todas las partes del sistema. Esta tésis se usa ampliamente en la termodinámica química para el estudio de los equilibrios.

*Imaginemos una solución de dos sustancias A y B. La* interacción entre ellas, en la solución examinada, la caracterizaremos con ayuda de las energías de interacción de las partículas de signos contrarios ($W_{AB}$) y de signos iguales ($W_{AA}$ y $W_{BB}$). Para esto introducimos el concepto de energía de mezcla, la cual se determina por medio de la expresión

$$W = W_{AB} - \frac{W_{AA} + W_{BB}}{2} \tag{231}$$

*Aquí* $W_{AB} < 0$, $W_{AA} < 0$ y $W_{BB} < 0$, *por eso* $W < 0$ *si la inte*racción de las partículas de signos contrarios va acompañada con una variación de energía mayor, que la que acompaña la interacción de las partículas de signos iguales, y $W > 0$ si la correlación de estas energías es inversa. El valor numérico de la energía de mezcla, como regla, se refiere a 1 mol de solución.

Las soluciones, en las cuales la energía de la mezcla no depende *de la temperatura ni de la concentración de la solución, se acostum*bran denominar regulares. Las soluciones se las puede considerar como ideales, si $W = 0$.

La entalpía de las dos sustancias examinadas puede ser escrita de la siguiente manera:

$$H = x_A H_A + x_B H_B + x_A x_B W, \tag{232}$$

donde $H_A$ y $H_B$ son las entalpías molares de las sustancias que se forman las soluciones.

*El sumando*

$$\Delta H_{mez} = x_A x_B W, \tag{233}$$

obtuvo la denominación de entalpía (calor) de la mezcla o entalpía de exceso ($\Delta H_{exc}$) de la solución; para la observación de la regla de las dimensiones este sumando se refiere a 1 mol de solución.

Ahora valoremos la entropía de mezcla ($\Delta S_{mez}$), la cual también se denomina entropía de exceso (en este caso se designa por $\Delta S_{exc}$) o entropía de configuración ($\Delta S_{conf}$) de la solución. Para esto hacemos uso de las fórmulas (163)—(166). Entonces:

$$\Delta S = R\,(\ln \Omega_{AB} - \ln \Omega_A - \ln \Omega_B), \tag{234}$$

donde

$$\Omega_{AB} = \ln \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B} \tag{235}$$

y

$$\Omega_A = \Omega_B = 1, \tag{236}$$

si suponer en la solución una configuración enteramente desordenada de la disposición mutua de las partículas $A$ y $B$. Empleando la aproximación de Stirling

$$\ln N! \approx (N \ln N) - N, \tag{237}$$

obtenemos

$$\Delta S_{mez} = -R\,(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B). \tag{238}$$

Por consiguiente, la entropía de la solución puede ser determinada por la expresión

$$S = x_A S_A + x_B S_B - R\,(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B), \tag{239}$$

donde $S_A$ y $S_B$ son las entropías molares de las sustancias que entran en la solución.

El potencial isobaro de la solución se escribe como

$$G = x_A H_A - x_A T S_A + x_B H_B - x_B T S_B + x_A x_B W + RT\,(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B). \tag{240}$$

De aquí deducimos la expresión para los potenciales químicos de las sustancias que forman soluciones

$$\mu_A = \left(\frac{\partial G}{\partial x_A}\right)_{p,\,T} = \mu_A^{\circ} + RT \ln x_A + (1 - x_A)^2 W \tag{241}$$

y

$$\mu_B = \left(\frac{\partial G}{\partial x_B}\right)_{p,\,T} = \mu_B^{\circ} + RT \ln x_B + (1 - x_B)^2 W. \tag{242}$$

Aquí

$$\mu_A^{\circ} = H_A - TS_A \tag{243}$$

y

$$\mu_B^{\circ} = H_B - TS_B \tag{244}$$

son magnitudes determinadas por la naturaleza de las sustancias $A$ y $B$ y por la temperatura; éstas se denominan potenciales químicos

normales. Los segundos sumandos de las ecuaciones (241) y (242) se determinan por la concentración y temperatura, y los terceros, por la concentración y por la energía de mezcla, respectivamente. Transformamos las ecuaciones (241) y (242) a la forma:

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln a_A \tag{245}$$

y

$$\mu_B = \mu_B^\circ + RT \ln a_B, \tag{246}$$

donde

$$a_A = f_A x_A \quad \text{y} \quad a_B = f_B x_B; \tag{247}$$

$$f_A = e^{(1-x_A)^{2W}} \quad y \quad f_B = e^{(1-x_B)^{2W}}. \tag{248}$$

Las magnitudes $a_A$ y $a_B$ llevan el nombre de concentraciones activas (actividades) y $f_A$ y $f_B$, se denominan coeficientes de actividad. Se puede ver que los coeficientes de actividad se relacionan con la energía de mezcla ($a > x$ y $f < 1$ cuando $W < 0$; $a < x$ y $f > 1$ cuando $W > 0$).

Para las soluciones ideales $W = 0$, $f = 1$ y $a = x$. Las soluciones ideales pueden describirse con ayuda de las ecuaciones para los potenciales químicos:

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln x_A \tag{249}$$

y

$$\mu_B = \mu_B^\circ + RT \ln x_B. \tag{250}$$

Se acostumbra describir las soluciones reales con ayuda de las magnitudes $f$ y $W$. Con esto se afirma la validez de las leyes de las soluciones ideales, y la desviación del comportamiento de la solución real de la ideal se caracteriza con ayuda de la magnitud (a excepción de $f$ y $W$)

$$\Delta G_{\text{exc}} = \Delta G_{\text{mez}} - \Delta G_{\text{mez}}^{\text{id}} =$$
$$= \Delta H_{\text{mez}} - T\,(\Delta S_{\text{mez}} - \Delta S_{\text{mez}}^{\text{id}}) = \Delta H_{\text{mez}} - T\Delta S_{\text{exc}}, \tag{251}$$

que se denomina desviación termodinámica, potencial isobárico de mezcla o potencial isobárico de exceso (designaciones $\Delta H_{\text{mez}}$ y $\Delta H_{\text{exc}}$ son equivalentes).

## Capítulo IV

## TEORIA DEL EQUILIBRIO QUIMICO

Un sistema químico se encuentra en equilibrio, si su estado en las condiciones exteriores prefijadas (por ejemplo, la temperatura y presión) no varía con el tiempo.

Sin embargo, es una característica unilateral del equilibrio. Se distinguen tres posibles tipos de equilibrio: equilibrio estable (verdadero), lábil (inestable) y *metaestable (relativo)*.

El equilibrio estable se caracteriza por el mínimo absoluto de las funciones características correspondientes. Con tal equilibrio *cualquier influencia por pequeña que sea, provoca alguna variación* insignificante del estado del sistema, pero el cambio del sentido de la influencia provoca el cambio de dirección del cambio del estado del sistema, y siendo desequilibrado, regresa sólo a dicho estado después de la suspensión de la influencia sobre sistema. De este modo, el equilibrio estable puede ser alcanzado como si fuera de diferentes direcciones.

El equilibrio lábil se caracteriza por el hecho de que el sistema por cualquier influencia infinitesimal sufre una variación finita, como resultado de lo cual llega al equilibrio estable.

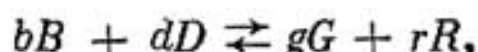
El equilibrio metaestable se caracteriza por el mínimo relativo de las funciones características correspondientes. En este caso la influencia sobre el sistema puede conducir a las variaciones finitas en el sentido del equilibrio estable, no obstante, ciertas influencias *infinitesimales provocan variaciones tan pequeñas de éste, que* el cambio de la dirección de la influencia condiciona el cambio de dirección de la variación que tiene lugar y, por consiguiente, el sistema regresará al estado inicial después de la suspensión de dichas influencias.

De este modo, el equilibrio químico verdadero, aparte de la invariabilidad con el tiempo, debe responder al valor mínimo de las funciones características que es posible con las variables independientes elegidas.

Además, el equilibrio no significa reposo absoluto. Por el contrario, durante el equilibrio tienen lugar algunos procesos en el sistema, pero en sentidos contrarios, así que sus resultados se equilibran. Desde este punto de vista el equilibrio químico es equilibrio (móvil) dinámico.

## § 20. Ley de acción de masas y constante de equilibrio

Examinemos una reacción química en un medio gaseoso homogéneo



$$bB + dD \rightleftarrows gG + rR,$$

donde $b$, $d$, $g$ y $r$ son los coeficientes estequiométricos de las sustancias $B$, $D$, $G$ y $R$, respectivamente. Entre las sustancias $B$ y $D$ existe afinidad, es decir, tendencia a la interacción, así como también entre las sustancias $G$ y $R$. Por consiguiente, la reacción transcurre en dos direcciones opuestas. En tales casos, al escribir la ecuación de la reacción en lugar del signo de igualdad frecuentemente se emplean flechas dirigidas en sentidos opuestos.

Para las velocidades de las dos reacciones opuestas ($v_1$ y $v_2$) se pueden obtener las siguientes expresiones*):

$$v_1 = k_1 C_B^b C_D^d \tag{252}$$

y

$$v_2 = k_2 C_G^g C_R^r, \tag{253}$$

donde $k_1$ y $k_2$ son las constantes de velocidades de las reacciones, y $C_B$, $C_D$, $C_C$ y $C_R$ son las concentraciones molares, las que, siendo elevadas a las potencias correspondientes (éstas son coeficientes estequiométricos), determinan las velocidades de las reacciones $v_1$ y $v_2$.

Si $v_1 > v_2$, entonces se formarán más moléculas $G$ y $R$, que las $B$ y $D$ (en este caso disminuyen las concentraciones $C_B$ y $C_D$, y aumentan las concentraciones $C_G$ y $C_R$). Si $v_1 < v_2$, entonces se formarán más moléculas $B$ y $D$, que las $G$ y $R$ (aumenta $C_B$ y $C_D$, y disminuye $C_G$ y $C_R$). Finalmente, si $v_1 = v_2$, es decir, ambas reacciones transcurren con velocidades iguales, entonces no tiene lugar ninguna transformación visible, ya que por unidad de tiempo se formará igual número de moléculas $B$, $D$, $G$ y $R$. Se establece el equilibrio y, empleando las expresiones para las velocidades de las reacciones directa e inversa, se puede pasar a una noción muy importante sobre la constante de equilibrio:

$$v_1 = v_2 = k_1 C_B^b C_D^d = k_2 C_G^g C_R^r, \tag{254}$$

de donde

$$K = \frac{k_2}{k_1} = \frac{C_B^b C_D^d}{C_G^g C_R^r}, \tag{255}$$

donde $K$ es la constante de equilibrio, igual a la relación de las constantes de velocidades de las reacciones directa e inversa. Por consiguiente, para obtener la expresión para la constante de equilibrio, en el numerador de la fracción se escribe el producto de las concentraciones de las sustancias de primer miembro de la ecuación, y en el denominador el del segundo miembro de ésta. A veces se procede a la inversa. Además de esto, generalmente conviene en escribir la reacción en sentido exotérmico o endotérmico.

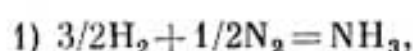
Los valores numéricos de las concentraciones de todas las sustancias se elevan a las potencias iguales al número de partículas que participan en la reacción de la sustancia dada.

*En cada caso concreto se debe poner atención en cómo está escrita* la ecuación de la reacción química, para la cual se constituye la constante de equilibrio. Las constantes de equilibrio para una misma

---

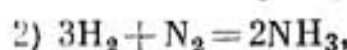
*) Esto se deduce de la aplicación de la teoría de las probabilidades al examen de las velocidades de las reacciones químicas que se verifican debido a los choques probables de las partículas (moléculas, átomos o iones). La probabilidad de dichos choques depende de la concentración de estas últimas y de la participación proporcional, de acuerdo con el balance material a base de la ecuación de la reacción química.

reacción tienen valores numéricos completamente diferentes, según en qué dirección y para qué número de moles ella está escrita. Por ejemplo, a 450° C tiene lugar lo siguiente:



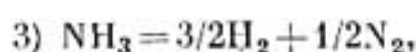
1) $3/2H_2 + 1/2N_2 = NH_3$,

$$K_1 = \frac{C_{NH_3}}{C_{H_2}^{3/2} C_{N_2}^{1/2}} = 0{,}00649 \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right)^{-1};$$



2) $3H_2 + N_2 = 2NH_3$,

$$K_2 = K_1^2 = 0{,}421 \cdot 10^{-4} \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right)^{-2};$$



3) $NH_3 = 3/2H_2 + 1/2N_2$,

$$K_3 = \frac{1}{K_1} = 154{,}1 \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right);$$



4) $2NH_3 = 3H_2 + N_2$

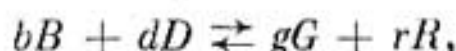
$$K_4 = \frac{1}{K_1^2} = 2{,}37 \cdot 10^4 \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right)^2.$$

El valor numérico de la constante de equilibrio caracteriza el estado de equilibrio para las condiciones dadas y no cambia al variar las concentraciones iniciales de las sustancias reaccionantes. La magnitud de la constante de equilibrio no depende de cuáles de las sustancias participantes de la reacción dada, se emplean en calidad de productos iniciales y en qué correlación éstas se introducen en la reacción.

La constante de equilibrio relaciona las concentraciones de todas las sustancias participantes de la reacción, y no se puede variar la concentración de ninguna de ellas, sin que esto no traiga consigo la variación correspondiente de las concentraciones de todas las sustancias restantes, que participan en la reacción. Dicha variación conlleva al valor numérico anterior de la constante de equilibrio para las condiciones dadas. Este es el sentido de la ley de acción de masas.

Nosotros citamos los razonamientos hechos a base de las ideas cinéticas sobre el equilibrio alcanzado en el sistema. Ahora examinemos la deducción termodinámica de la ley de acción de masas.

Examinemos la reacción química en fase gaseosa homogénea



$$bB + dD \rightleftarrows gG + rR,$$

en las condiciones de equilibrio.

Designemos por $\mu_B$, $\mu_D$, $\mu_G$ y $\mu_R$ los potenciales químicos de las sustancias reaccionantes en estado de equilibrio. Puesto que el potencial químico es medida de la variación de las funciones características al variar la cantidad de componente, entonces en el estado de equilibrio [véase (229)]*)

$$\sum \mu_i \, dn_i = b\mu_B + d\mu_D - g\mu_G - r\mu_R = 0, \quad (256)$$

*) Puesto que entre $n_i$ sólo una variable es independiente, entonces se puede escribir las ecuaciones (229) ó (256) de la siguiente manera:

$$\sum \mu_i \, dn_i = \sum \nu_i \mu_i \, d\varepsilon = 0,$$

ya que la formación de $g$ moles de sustancia $G$ y $r$ moles de sustancia $R$ va acompañada con el gasto de $b$ moles de sustancia $B$ y de $d$ moles de sustancia $D$. Teniendo en cuenta las ecuaciones (249) y (250), se puede escribir:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln C_i. \qquad (257)$$

Entoces tenemos

$$(b\mu_B^\circ + d\mu_D^\circ - g\mu_G^\circ - r\mu_R^\circ) + \\ + RT (b \ln C_B + d \ln C_D - g \ln C_G - r \ln C_R) = 0, \qquad (258)$$

de donde

$$\ln \frac{C_B^b C_D^d}{C_G^g C_R^r} = \frac{-1}{RT} (b\mu_B^\circ + d\mu_D^\circ - g\mu_G^\circ - r\mu_R^\circ). \qquad (259)$$

El segundo miembro de esta ecuación depende solamente de la temperatura y, si ésta permanece constante para la reacción dada, es una magnitud constante. Designándolo por $\ln K_p$, obtenemos:

$$\ln \frac{C_B^b C_D^d}{C_G^g C_R^r} = \ln K_C, \qquad (260)$$

o

$$K_C = \frac{C_B^b C_D^d}{C_G^g C_R^r}. \qquad (261)$$

## *Diferentes formas de las constantes de equilibrio*

La constante de equilibrio puede ser expresada por la concentración molar de las sustancias participantes en la reacción. En este caso se designa por $K_C$ y la relación entre las concentraciones equilibradas de las sustancias $B$, $D$, $G$ y $R$, como ya se demostró, puede presentarse por la correlación (261).

Además, la constante de equilibrio se puede expresar mediante la presión parcial de las sustancias que participan en la reacción:

$$K_p = \frac{p_B^b p_D^d}{p_G^g p_R^r}. \qquad (262)$$

La constante de equilibrio también se puede representar por el número de moles de las sustancias que participan en la reacción:

$$K_n = \frac{n_B^b n_D^d}{n_G^g n_R^r} \qquad (263)$$

---

donde $\nu_i$ es el coeficiente estequiométrico del componente $i$, y $\varepsilon$, la variable nueva, la cual como el parámetro independiente interno de la reacción se acostumbra denominar número de enlaces de la reacción. En ciertos casos el empleo de este concepto resulta útil durante el análisis termodinámico de las reacciones químicas.

o a través de las fracciones molares correspondientes:

$$K_\gamma = \frac{\gamma_B^b \gamma_D^d}{\gamma_G^g \gamma_R^r}. \tag{264}$$

Se denomina fracción molar la relación

$$\gamma = \frac{n_i}{\sum n_i}, \tag{265}$$

donde $n_i$ es el número de moles de la sustancia $i$ en la mezcla, y $\sum n_i$ es el número total de moles de todas las sustancias en la mezcla.

En caso general las constantes de equilibrio $K_C$, $K_p$, $K_n$ y $K_\gamma$ poseen diferente valor numérico. Establezcamos la relación entre éstas. Para establecer la relación entre $K_C$ y $K_p$ hacemos uso de la ecuación de estado de los gases ideales:

$$pV = nRT,$$

de donde

$$p_i = \frac{n_i}{V} RT = C_i RT,$$

donde $C_i$ es la concentración de la sustancia $i$ expresada en moles por litro. De aquí:

$$K_p = \frac{p_B^b p_D^d}{p_G^g p_R^r} = \frac{C_B^b C_D^d}{C_G^g C_R^r} (RT)^{b+d-g-r} = K_C (RT)^{b+d-g-r}$$

o

$$K_p = K_C (RT)^{-\Delta n}, \tag{266}$$

donde $\Delta n = (g + r) - (b + d) = n_f - n_i$ es la variación del número de moles como resultado de la reacción.

Ya que para los gases ideales las presiones parciales se relacionan con la presión total $P_{tot}$ y con la fracción molar $\gamma_i$ de la sustancia dada en la mezcla mediante la igualdad

$$p_i = \gamma_i p_{tot}, \tag{267}$$

entonces obtenemos:

$$K_p = \frac{p_B^b p_D^d}{p_G^g p_R^r} = \frac{\gamma_B^b \gamma_D^d}{\gamma_G^g \gamma_R^r} (P_{tot})^{b+d-g-r} = K_\gamma (P_{tot})^{b+d-g-r}$$

o

$$K_p = K_\gamma (P_{tot})^{-\Delta n}. \tag{268}$$

Utilizando la correlación

$$p_i = \gamma_i p_{tot} = \frac{n_i}{\sum n_i} p_{tot},$$

obtenemos:

$$K_p = \frac{p_B^b p_D^d}{p_G^g p_R^b} = \frac{n_B^b n_D^d}{n_G^g n_R^r} \left( \frac{p_{tot}}{\sum n_i} \right)^{b+d-g-r} = K_n \left( \frac{p_{tot}}{\sum n_i} \right)^{b+d-g-r}$$

o

$$K_p = K_n \left( \frac{p_{tot}}{\sum n_i} \right)^{-\Delta n} = K_n \left( \frac{RT}{V} \right)^{-\Delta n}. \qquad (269)$$

De este modo, si $\Delta n \neq 0$ y la reacción va acompañada con la ›ariación del número de moles, entonces tiene lugar la correlación:

$$K_p = K_C (RT)^{-\Delta n} = K_n \left( \frac{RT}{V} \right)^{-\Delta n} = K_\gamma (p_{tot})^{-\Delta n}. \qquad (270)$$

Esta forma de presentar presupone que las constantes se inscriben del siguiente modo: en el numerador se encuentran las sustancias del primer miembro de la ecuación de la reacción, y en el denominador, las del segundo (al escribir la ecuación de la reacción química con efecto térmico positivo, en el primer miembro). Además, $\Delta n$ se obtiene por la sustracción del número de moles de las sustancias del segundo miembro de la ecuación del número de moles de las sustancias del primer miembro de la ecuación.

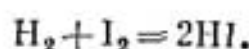
Mas si $\Delta n = 0$ y la reacción no va acompañada con la variación del número de moles, entonces

$$K_p = K_C = K_n = K_\gamma \qquad (271)$$

y el valor numérico de todos los tipos de constantes de equilibrio coincide.

### *Determinación de las constantes de equilibrios complejos (combinación de equilibrios)*

En calidad de simplísimo ejemplo para determinación experimental de la constante de equilibrio pueden ser citados los datos obtenidos a 444° C para la reacción



$$H_2 + I_2 = 2HI.$$

La fig. 22 muestra que si como sustancias iniciales se toman $H_2 + I_2$ o HI, entonces en el sistema a examinar se alcanza el mismo estado de equilibrio (78% de HI, 11% de $H_2$ y 11% de vapores de $I_2$) aproximadamente después de dos horas en ambos casos. Determinando las concentraciones de las sustancias en la mezcla, encontramos fácilmente la constante de equilibrio para la temperatura dada. Su valor puede ser tomado igual a

$$K_C = \frac{[H_2][I_2]}{[HI]^2} = 0{,}02.$$

No obstante, realizar cualquier reacción en tales condiciones ideales no se consigue fácilmente. En este caso se tiene a veces la posibilidad de combinar los equilibrios más simples para calcular

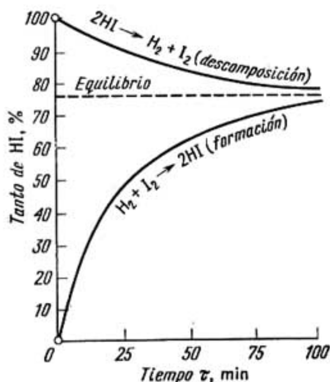
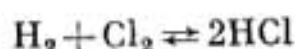



Fig. 22. Ilustración de la obtención del equilibrio desde dos lados

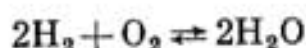
aquellos cuya investigación directa se ha complicado en virtud de algunas causas.

Por ejemplo, empleando la constante de equilibrio conocida $K'_p$ de la reacción de formación del cloruro de hidrógeno



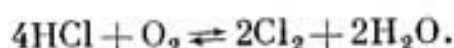
$$H_2 + Cl_2 \rightleftharpoons 2HCl$$

y la constante de equilibrio de la reacción de disociación del vapor de agua ($K''_p$)



$$2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O$$

se puede determinar la constante de equilibrio de la reacción química compleja ($K_p$):



$$4HCl + O_2 \rightleftharpoons 2Cl_2 + 2H_2O.$$

Ya que

$$K'_p = \frac{p_{H_2} p_{Cl_2}}{p^2_{HCl}}, \quad K''_p = \frac{p^2_{H_2} p_{O_2}}{p^2_{H_2O}}$$

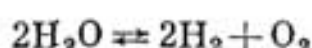
y

$$K_p = \frac{p_{HCl} p_{O_2}}{p^2_{Cl_2} p^2_{H_2O}},$$

entonces es fácil ver que

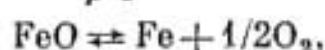
$$K_p = \frac{K''_p}{(K'_p)^2}.$$

Lo mismo que, conociendo la constante de equilibrio $K_p''$ para la reacción



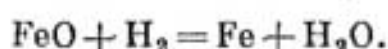
$$2H_2O \rightleftarrows 2H_2 + O_2$$

y la constante de equilibrio $K_p'''$ para la reacción



$$FeO \rightleftarrows Fe + 1/2O_2,$$

encontramos fácilmente la constante de equilibrio $K_p$ para la reacción



$$FeO + H_2 = Fe + H_2O.$$

Además,

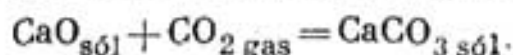
$$K_p = \frac{K_p'''}{\sqrt{K_p''}}.$$

En cada caso particular la correlación de las constantes de equilibrio se determina por el carácter de las reacciones, empleando el procedimiento de inscripción de las reacciones y de sus constantes de equilibrio.

## § 21. Aplicación de la ley de acción de masas a los equilibrios heterogéneos

En la deducción de la ley de acción de masas para las reacciones químicas homogéneas, consideramos que todos los componentes de la reacción se encuentran en estado gaseoso. Mas si en la reacción participan sustancias líquidas o sólidas, que no forman soluciones una con otra, entonces la presión parcial de estos participantes de la reacción condensados, a la temperatura dada, es una magnitud constante al igual que es constante la presión del vapor saturado de la sustancia en cuestión a temperatura constante. Se puede introducir estas magnitudes constantes en la constante de equilibrio, la que en este caso se determina por la presión parcial de sólo los participantes gaseosos de la reacción.

Apliquemos esta tesis, por ejemplo, a la reacción de disociación del carbonato de calcio que transcurre según la ecuación:



$$CaO_{sól} + CO_{2\,gas} = CaCO_{3\,sól}.$$

En este caso

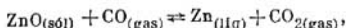
$$K_p = \frac{p_{CaO} p_{CO_2}}{p_{CaCO_3}},$$

pero, ya que el $CaCO_3$ y el CaO se encuentran en estado de condensación y tienen composición constante, $p_{CaCO_3} = \text{const}$ y $p_{CaO} = \text{const}$, a $T = \text{const}$, entonces

$$K_p' = p_{CO_2}.$$

Por consiguiente, $p_{CO_2}$ debe ser, para cada temperatura en cuestión, una magnitud constante que no depende de la cantidad del carbonato de calcio y de óxido de calcio.

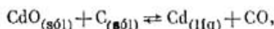
Se puede proceder análogamente para cualquier otra reacción. Por ejemplo:



$$ZnO_{(sól)} + CO_{(gas)} \rightleftarrows Zn_{(líq)} + CO_{2(gas)},$$

$$K'_p = \frac{p_{CO}}{p_{CO_2}},$$

o



$$CdO_{(sól)} + C_{(sól)} \rightleftarrows Cd_{(líq)} + CO,$$

$$K''_p = \frac{1}{p_{CO}}.$$

Un resultado análogo obtenemos para todas las reacciones, en las cuales sólo uno de los participantes de la reacción se encuentra en

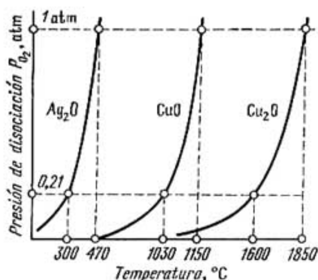


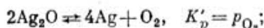

Fig. 23. Dependencia entre la presión de disociación del óxido de plata, del óxido cúprico y del cuproso y la temperatura

estado gaseoso. A este caso se refieren la mayoría de las reacciones de disociación de los carbonatos, bicarbonatos, hidratos, amiacatos, óxidos y sulfuros. La presión del producto gaseoso de la disociación obtuvo en este caso la denominación de presión (o de elasticidad) de disociación. La presión de disociación durante el equilibrio, correspondiente a la temperatura dada, en cada caso particular es una magnitud completamente determinada.

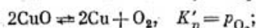
Si $p_{CO_2} < K'$, es decir, no se alcanza la presión de equilibrio del $CO_2$, entonces el $CaCO_3$ se disocia; si $p_{CO_2} > K'$, entonces tiene lugar la formación de $CaCO_3$. En ambos casos el sistema llega al estado de equilibrio a $p_{CO_2} = K_p$.

Al variar la temperatura cambia la presión de disociación. El carácter de esta dependencia permite hacer la conclusión sobre la estabilidad de los compuestos.

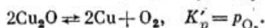
Como ejemplo examinemos la presión de disociación de algunos compuestos oxigenados:



$$2Ag_2O \rightleftarrows 4Ag + O_2, \quad K'_p = p_{O_2};$$



$$2CuO \rightleftarrows 2Cu + O_2, \quad K'_p = p_{O_2};$$

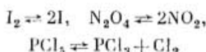


$$2Cu_2O \rightleftarrows 2Cu + O_2, \quad K'_p = p_{O_2}.$$

En la fig. 23 se muestra esquemáticamente la dependencia entre la temperatura y la presión de disociación. La intersección de la horizontal correspondiente a la presión parcial del oxígeno en la atmósfera terrestre (21 %) con las curvas de la presión de disociación correspondientes da las temperaturas, sobre las cuales los compuestos se disocian fácilmente, y más abajo de éstas la disociación se suprime con la presencia de la presión parcial del oxígeno del aire. El análisis de la gráfica también conduce a la conclusión que entre el $Ag_2O$, el CuO y el $Cu_2O$ el más estable es el $Ag_2O$. Más abajo de 1030° C son estables el óxido cúprico y el óxido cuproso; al aumentar la temperatura por encima de 1030° C el óxido cúprico CuO pierde la estabilidad, y a más de 1600° C el óxido cuproso $Cu_2O$ es inestable también. Razonamientos análogos pueden ser hechos para la valoración del comportamiento de aquellos mismos compuestos en una atmósfera de oxígeno puro a la presión de 1 atm (fig. 23).

## § 22. Disociación térmica

Muchas sustancias, al ser calentadas a una alta temperatura, se descomponen en sus componentes con la particularidad de que el grado de esta descomposición aumenta con el incremento de la temperatura. Citemos algunos ejemplos de disociación térmica cuando todos los participantes del equilibrio se encentran en estado gaseoso:



$$I_2 \rightleftharpoons 2I, \quad N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2,$$
$$PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$$

Numéricamente el estado de la sustancia disociada se caracteriza por el grado de disociación $\alpha$ que se expresa por la relación del número de moléculas que se descomponen al número de moléculas existentes antes de la disociación. La relación del número total de moléculas después de la disociación al número de moléculas existentes antes de la disociación se acostumbra denominar coeficiente de disociación $i$. A veces se denomina coeficiente isotónico.

Aclaremos la relación entre $\alpha$ e $i$.

Supongamos que inicialmente se tenín $n$ moléculas, entonces como resultado de la disociación se descompusieron $n\alpha$ moléculas. Si cada molécula se descompone en $m$ moléculas, entonces el número de moléculas que se forman de nuevo es $m\alpha n$. Quedaron $n - n\alpha$ moléculas que no se han disociado. Por consiguiente, llegan a ser, en total, $n - n\alpha + mn\alpha$ moléculas.

De aquí:

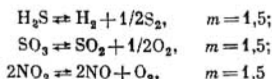
$$i = \frac{n - n\alpha + m\alpha n}{n} = 1 - \alpha + \alpha m = 1 + \alpha(m - 1),$$

o

$$\alpha = \frac{i-1}{m-1}. \tag{272}$$

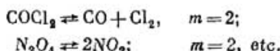
De este modo, si $\alpha$ puede tomar los valores desde 0 (ausencia de disociación) hasta 1 (disociación completa), entonces $i$ toma los valores desde 1 hasta $m$ respectivamente; con la particularidad de que $m$ puede tomar diferentes valores en dependencia del tipo de *reacción*.

Por ejemplo:



$$H_2S \rightleftarrows H_2 + 1/2S_2, \qquad m = 1{,}5;$$
$$SO_3 \rightleftarrows SO_2 + 1/2O_2, \qquad m = 1{,}5;$$
$$2NO_2 \rightleftarrows 2NO + O_2, \qquad m = 1{,}5$$

o



$$COCl_2 \rightleftarrows CO + Cl_2, \qquad m = 2;$$
$$N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2; \qquad m = 2, \text{ etc.}$$

Por otro lado, el valor del coeficiente de disociación se obtiene a *partir de la correlación:*

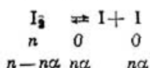
$$i = \frac{M}{\mu}, \tag{273}$$

donde $M$ es la masa molecular teórica de la sustancia;

$\mu$ es la masa molecular experimental de la misma sustancia (ésta es menor que la teórica a causa de la disociación de la sustancia).

Por consiguiente, el coeficiente de disociación se puede determinar a partir de la anomalía de la masa molecular. Esto permite determinar a su vez el grado de disociación. Luego se puede determinar *la constante de equilibrio de la reacción de disociación*. La relación entre la constante de equilibrio y el grado de disociación será diferente en cada caso particular.

El caso más simple de reacción de disociación será:

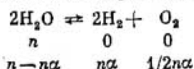


$$\begin{array}{ccc} I_2 & \rightleftarrows I + & I \\ n & 0 & 0 \\ n - n\alpha & n\alpha & n\alpha \end{array}$$

Bajo *la ecuación de la reacción química, en la primera línea* se muestra el número de moles antes de la disociación, en la segunda línea, después de la disociación. De aquí si la reacción tiene lugar en algún volumen determinado, entonces,

$$K_n = \frac{n\alpha n\alpha}{n - n\alpha} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} n.$$

En el caso de la disociación del vapor saturado



$$\begin{array}{ccc} 2H_2O & \rightleftarrows 2H_2 + & O_2 \\ n & 0 & 0 \\ n - n\alpha & n\alpha & 1/2n\alpha \end{array}$$

tenemos el número total de moléculas después de la disociación:

$$\sum n_i = n - n\alpha + n\alpha + 1/2n\alpha = n\left(1 + \frac{\alpha}{2}\right).$$

Entonces las presiones parciales del $H_2O$, $H_2$ y $O_2$ son:

$$p_{H_2O}=p_{tot}\frac{n(1-\alpha)}{n\left(1+\frac{\alpha}{2}\right)}=p_{tot}\frac{1-\alpha}{1+\frac{\alpha}{2}},$$

$$p_{H_2}=p_{tot}\frac{\alpha}{1+\frac{\alpha}{2}},$$

$$p_{O_2}=p_{tot}\frac{\frac{\alpha}{2}}{1+\frac{\alpha}{2}},$$

de donde

$$K_p=\frac{p^2_{H_2}p_{O_2}}{p^2_{H_2O}}=\frac{p_{tot}\alpha^3}{2\left(1+\frac{\alpha}{2}\right)(1-\alpha)^3}\approx\frac{\alpha^3}{2},$$

si $p_{tot}=1$ atm y $\alpha$ es muy pequeña

## § 23. Métodos de determinación experimental de las constantes de equilibrio

La diversidad de métodos de investigación del equilibrio ests condicionada por la enorme cantidad de las más diferentes reacciones así como también de las propiedades de las sustancias reaccionantes, cada uno de dichos métodos debe considerar las particularidades del equilibrio a estudiar.

Para la investigación de los equilibrios en la fase gaseosa homogénea es necesario conocer las presiones parciales de los gases que se encuentran en el sistema. Estas presiones sólo en raros casos pueden ser medidas directamente y se calculan en general a base de las observaciones de otras propiedades diferentes, la más importante de las cuales es la densidad.

El método de desplazamiento del aire (fig. 24) resultó ser el más cómodo para este fin. El líquido empleado en el aparato lo contiene el cilindro *1*. Este líquido se lleva a la ebullición y así se mantiene la temperatura determinada y constante en el recipiente *2*. La muestra pesada de sustancia a investigar de varias sustancias se coloca en la parte superior del tubo delgado del recipiente *2* en la ampolla *4* y se mantiene allí con la varilla *3*. Luego se hierve el líquido en el cilindro *1* hasta que cese el desprendimiento de burbujas de aire del tubo *5*. Después de esto lo llevan bajo el eudiómetro *6* (tubo medidor de gas) y, al sacar la varilla *3* se echa la ampolla en el recipiente *2*. La ampolla se rompe y las sustancias se evaporan, disocian o tiene lugar su interacción. Entonces se desplaza un determinado volumen de aire. Se hace la lectura en el eudiómetro *6* y por las cantidades determinadas de masa, volumen, presión y temperatura se calcula la densidad de la sustancia.

El aparato en los diferentes casos especiales se modifica de acuerdo con la condición exigida. El instrumento, para las sustancias que se *oxidan, se llena con un gas inerte, para las sustancias que se* descomponen con facilidad se emplea el vacío. Los recipientes para altas

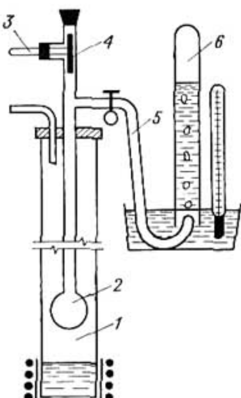



Fig. 24. Esquema del método de desplazamiento del aire:
*1*, cilindro con líquido hirviente (termostato), *2*, recipiente de vidrio para la evaporación de la sustancia a investigar, *3*, dispositivo para *mantener la ampolla*, *4*, *ampolla con sustancia* a investigar, *5*, tubo para la extracción del exceso de aire, *6*, eudiómetro

temperaturas se hacen de porcelana, de platino, de iridio y se calientan en un horno eléctrico. Como el líquido hirviente se elige azufre, naftalina, anilina u otras sustancias. Con un electroimán se echa la ampolla que contiene la sustancia y con un termopar se mide la temperatura.

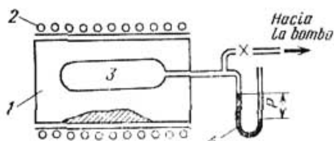
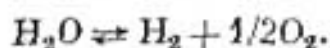



Fig. 25. Esquema del método de paredes semipenetrables:
*1*, cámara con las sustancias a investigar, *2*, termostato, *3*, recipiente cuyas paredes dejan pasar hidrógeno, *4*, manómetro

Este método se emplea frecuentemente para la determinación de la densidad del vapor de las más diferentes sustancias. Además éste se usa ampliamente para la investigación de las reacciones de disociación.

En aquellos casos, en que el sistema gaseoso tiene hidrógeno, su presión parcial puede ser determinada por el método de paredes semipenetrables (fig. 25). El sistema *1* que contiene hidrógeno se coloca en el termostato *2*, y dentro de este sistema se pone el recipiente *3*

de platino, de paladio o de iridio, del cual se ha bombeado el aire; el recipiente se une con el manómetro *4*. El hidrógeno a altas temperaturas difunde a través del material de las paredes del recipiente *3*, y otros gases no difunden. La difusión continúa hasta que la presión del hidrógeno se iguale en el sistema a investigar *1* y en el interior del recipiente *3*. Precisamente esta presión es la presión parcial del hidrógeno que se mide con el manómetro *4*. Con este método, por ejemplo, se puede investigar el equilibrio:



$$H_2O \rightleftarrows H_2 + 1/2O_2.$$

Si el sistema que se encuentra en equilibrio a alta temperatura, se enfría rápidamente, entonces el equilibrio no tiene tiempo para

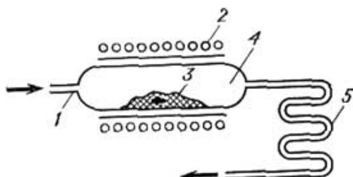
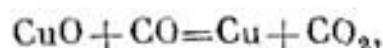



Fig. 26. Esquema del método del flujo de gas con posterior enfriamiento rápido: *1*, tubo de admisión, *2*, termostato, *3*, sustancia a investigar que se reduce, *4*, tubo de cuarzo, *5*, tubo de expulsión de los gases

desplazarse, y por los resultados del análisis de la mezcla obtenida (a veces heterogénea) se puede calcular la cantidad de gases en el momento de equilibrio. Esto se emplea en el método con «temple» posterior (fig. 26). El aparato es un tubo de cuarzo *4*, en el cual se coloca la sustancia a reducir *3*. El tubo se pone en el termostato *2* y por el tubo de entrada *1* entra el gas reductor, y por el de salida *5* se llevan los productos de la reducción y el gas reductor sobrante. Los últimos pasan de la zona de temperatura alta del horno a una zona con temperatura más baja. El gas no alcanza en este caso a pasar al estado de equilibrio y conserva su composición. Luego se somete a análisis.

Algunas variedades de este método se emplean para la investigación tanto de los equilibrios homogéneos, como heterogéneos. Con este método, por ejemplo, se puede determinar la constante de equilibrio de la reacción de reducción del óxido cúprico con el monóxido de carbono:



$$CuO + CO = Cu + CO_2,$$

$$K_p = \frac{p_{CO}}{p_{CO_2}}.$$

Sin embargo, dejando pasar gas a través del tubo con sustancia a reducir con velocidades diferentes, se llega a valores diferentes de

la constante de equilibrio. Con velocidades elevadas no alcanza a establecerse el equilibrio en el sistema, y con velocidades demasiado pequeñas no se consigue realizar el «temple» de la mezcla de gases.




Fig. 27. Esquema de la determinación gráfica de la constante de equilibrio por medio de la extrapolación a la velocidad cero de admisión del gas

Por eso la investigación se hace a varias velocidades, y se extraponen los resultados obtenidos a la velocidad cero de transmisión del gas (fig. 27).

Para la determinación de la constante de equilibrio se emplean también muchos otros métodos experimentales.

## § 24. Relación del trabajo máximo con la constante de equilibrio (afinidad química)

La capacidad de las diferentes sustancias de interactuar recíprocamente formando nuevas sustancias, fue observada hace tiempo y recibió la denominación de afinidad química. Sin embargo, no a la vez fue encontrado el criterio que podría servir de medida de esta afinidad. La solución del problema se complicó debido al desconocimiento de las causas que provocaban la interacción química, mientras que los experimentos testimoniaban sobre la existencia de ciertas fuerzas que conducen a ésta. La existencia de tales fuerzas era indiscutible, a pesar de cómo se explicara su naturaleza*. La solución del problema se logró con ayuda de la termodinámica.

Fue rechazada la suposición de que la velocidad de la reacción es proporcional a la afinidad química. También fue mostrada la insolvencia de la hipótesis sobre la igualdad del efecto térmico de la reacción y de la afinidad química. El físico-químico holandés Van't Hoff propuso la nueva teoría de la afinidad química que, sin explicar la naturaleza de ésta, se limita a indicar el procedimiento de su medición y así da respuesta al problema planteado sobre la valoración cuantitativa de la afinidad química.

---

*) En la actualidad se distinguen varios tipos de interacción interatómica, cada uno de los cuales, sin embargo, generalmente se encuentra sólo en combinación con otros. Entre éstos los fundamentales son: el heteropolar (iónico), el homopolar (covalente), el metálico así como el de Van der Waals (residual).

Van't Hoff propuso emplear en calidad de medida de la afinidad química el trabajo máximo, es decir, la variación de la energía libre, si la reacción transcurre a $V$ = const:

$$A_V = -\Delta F,$$

y el cambio del potencial termodinámico, si la reacción transcurre a $p$ = const:

$$A_p = -\Delta G.$$

El trabajo máximo responde a todos los requisitos, presentados a la magnitud que caracteriza la afinidad química: 1) no depende del

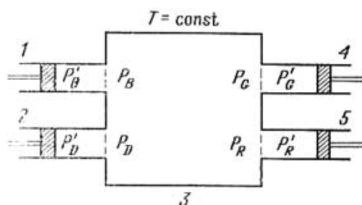



Fig. 28. Caja de Van't-Hoff

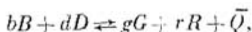
camino que toma la reacción, y depende sólo de la propiedad y de sus estados inicial y final; 2) su signo determina la dirección de la reacción, ya que ésta transcurre en el sentido de la realización del trabajo máximo positivo; 3) representa en sí la magnitud de aquella energía que se necesita comunicar al sistema para detener la reacción, es decir, para superar la afinidad química; 4) además de esto, su magnitud determina la magnitud de la constante de equilibrio.

Detengámonos en la demostración de la última circunstancia. El estudio de la relación del trabajo máximo con la constante de equilibrio, exige un examen más concreto del problema de la afinidad química entre los reactivos individuales. Ante todo se debe encontrar alguna posibilidad de medición del trabajo máximo de la reacción química. Con el fin de hacer más evidente la exposición, frecuentemente para la solución de este problema examinan la así denominada «caja de equilibrio», o «caja de Van't Hoff (fig. 28), que es un modelo hipotético que permite comprimir en el cilindro con émbolo *1* y *2*, cada reactivo inicial por separado desde la presión original hasta la de equilibrio. Después se hace pasar el reactivo por la pared divisoria permeable (sólo para la sustancia dada) al depósito *3*, que contiene una mezcla de todos los reactivos, cuyas presiones parciales responden al equilibrio, y los productos de la reacción se evacuan a través de paredes divisorias permeables a los cilindros *4* y *5*, donde se expanden (cada una por separado) hasta presiones de desequilibrio. La cantidad de sustancias en el depósito *3* es muy grande, por eso

la entrada o salida de una u otra de éstas prácticamente no provoca variación de la presión o de las concentraciones. Este hecho se expresa metafóricamente diciendo, que en la caja se tiene «un océano de equilibrio».

Sumando todos los trabajos, ejecutados isotérmica y reversiblemente, se puede obtener el trabajo máximo de la reacción.

Para dar una solución general a los problemas, examinemos la reacción



$$bB + dD \rightleftarrows gG + rR + \overline{Q},$$

donde $B$, $D$, $G$ y $R$ son las sustancias en fase gaseosa, capaces de reaccionar entre sí; $b$, $d$, $g$ y $r$ son los coeficientes estequiométricos de la ecuación: $\overline{Q}$ es el efecto térmico de la reacción a la temperatura dada. Determinemos el trabajo máximo de esta reacción.

Designamos por $p_B$, $p_D$, $p_G$ y $p_R$ las presiones de los equilibrios parciales de las sustancias $B$, $D$, $G$ y $R$. Admitamos en este caso que cierto estado de desequilibrio del sistema de estas sustancias se caracteriza por las presiones parciales, que designemos por $p'_B$, $p'_D$, $p'_G$ y $p'_R$, y tomemos este estado por inicial.

Las presiones iniciales no son iguales a las de equilibrio, por eso el sistema pasará al estado de equilibrio. Si este paso es isotérmico y reversible, entonces obtenemos el trabajo máximo. Con ayuda del émbolo *1* pasamos $b$ moles de sustancia $B$ desde la presión $p'_B$ hasta la $p_B$, después de lo cual lo introducimos en el depósito *3*. Así se realiza un trabajo:

$$A_1 = bRT \ln \frac{p'_B}{p_B}$$

Luego con ayuda del émbolo *2* pasamos $d$ moles de sustancia $D$ desde la presión $p'_D$ hasta la $p_D$, y después también lo introducimos en el depósito *3*. El trabajo constituye en este caso:

$$A_2 = dRT \ln \frac{p'_D}{p_D}.$$

Ahora evacuemos del depósito *3*, con ayuda del émbolo *4*, $g$ moles formados de sustancia $G$, y después los pasamos desde la presión $p_G$ hasta la $p'_G$. El trabajo realizado será:

$$A_3 = gRT \ln \frac{p_G}{p'_G}.$$

La extracción de $r$ moles de sustancia $R$ del depósito *3* con ayuda del émbolo *5* con su consiguiente paso desde la presión $p_R$ hasta la $p'_R$ va acompañado del trabajo:

$$A_4 = rRT \ln \frac{p_R}{p'_R}.$$

Sumamos todos los trabajos que tuvieron lugar durante el paso al estado de equilibrio:

$$A_p = -\Delta G = bRT \ln \frac{p'_B}{p_B} + dRT \ln \frac{p'_D}{p_D} +$$

$$+ gRT \ln \frac{p_G}{p'_G} + rRT \ln \frac{p_R}{p'_R} =$$

$$= RT \ln \frac{(p'_B)^b (p'_D)^d}{(p'_G)^g (p'_R)^r} - RT \ln \frac{p^b_B p^d_D}{p^g_G p^r_R}.$$

Ya que

$$\frac{p^b_B p^d_D}{p^g_G p^r_R} = K_p$$

es la constante de equilibrio, y

$$\ln \frac{(p'_B)^b (p'_D)^d}{(p'_G)^g (p'_R)^r} = b \ln p'_B + d \ln p'_D -$$

$$- g \ln p'_G - r \ln p'_R = \sum \nu \ln p'_i$$

(como convencionalmente se acostumbra designar la suma algebraica de los logaritmos de las presiones parciales de desequilibrio, multiplicados por los coeficientes estequiométricos correspondientes), entonces

$$A_p = -\Delta G = RT \left(\sum \nu \ln p'_i - \ln K_p\right). \qquad (274)$$

Esta ecuación se emplea para las reacciones que transcurren a presión constante. Al deducir la ecuación de la dependencia del trabajo máximo en función de la constante de equilibrio sustituimos las presiones parciales por las concentraciones, obtenemos la otra fórmula, la que se emplea para las reacciones que transcurren a volumen constante:

$$A_V = -\Delta F = RT \left(\sum \nu \ln C'_i - \ln K_C\right). \qquad (275)$$

Si $b + d = g + r$, en otras palabras, si la reacción transcurre sin variación del número de moléculas, entonces $K_p = K_C$ y, por consiguiente, $A_p = A_V$. Sin embargo, en el caso general $A_p \neq A_V$.

Analizando las ecuaciones (274) y (275) que obtuvieron la denominación de *ecuaciones de la isoterma de la reacción química*, o *de ecuaciones de la isoterma de Van't Hoff*, no es difícil advertir que la afinidad química no es una propiedad invariable de la sustancia: ésta cambia con la variación de las concentraciones, de las presiones parciales y al variar la temperatura.

Si el trabajo máximo de las reacciones $A_p = -\Delta G$ o $A_V = -\Delta F$ es positivo, entonces

$$A_p = -\Delta G > 0 \text{ y } A_V = -\Delta F > 0$$

y

$$\sum \nu \ln p_i > \sum \nu \ln K_p \ \text{ y } \ \sum \nu \ln C'_i > \ln K_C.$$

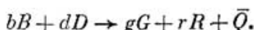
Esto significa, que

$$\frac{(p'_B)^b (p'_D)^d}{(p'_G)^g (p'_R)^r} > \frac{p_B^b p_D^d}{p_G^g p_R^r}$$

y

$$\frac{(C'_B)^b (C'_B)^d}{(C'_G)^g (C'_R)^r} > \frac{C_B^b C_D^d}{C_G^g C_R^r}.$$

Por consiguiente, el sistema encontrándose en estado de desequilibrio, tenderá al equilibrio: con esto van disminuyéndose la concentración y la presión parciales de las sustancias $B$ y $D$, estas magnitudes van a aumentar para las sustancias $G$ y $R$; por consiguiente, la reacción va en el sentido



$$bB + dD \rightarrow gG + rR + \bar{Q}.$$

En este caso cu : nto mayor es el trabajo máximo, tanto más alejado está el sistema del equilibrio y tanto mayores son las afinidades químicas de las sustancias $B$ y $D$.

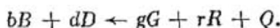
Si el trabajo máximo de la reacción $A_p = -\Delta G$ o $A_V = -\Delta F$ es negativo, entonces $A_p = -\Delta G < 0$ y $A_V = -\Delta F < 0$:

$$\sum \nu \ln p'_i < \ln K_p \ \text{ y } \ \sum \nu \ln C'_i < \ln K_C,$$

de donde

$$\frac{(p'_B)^b (p'_D)^d}{(p'_G)^g (p'_R)^r} < \frac{p_B^b p_D^d}{p_G^g p_R^r} \ \text{ y } \ \frac{(C'_B)^b (C'_D)^d}{(C'_G)^g (C'_R)^r} < \frac{C_B^b C_D^d}{C_G^g C_R^r}.$$

Por consiguiente, el sistema encontrándose en estado de desequilibrio, pasará al de equilibrio; entonces disminuirán las concentraciones y las presiones parciales de las sustancias $G$ y $R$, y para las sustancias $B$ y $D$ estas magnitudes aumentarán. De este modo, la reacción va en sentido contrario:



$$bB + dD \leftarrow gG + rR + Q.$$

Además cuanto mayor será el trabajo máximo, tanto más lejos se encuentre el sistema de equilibrio y tanto mayor sean las afinidades químicas de las sustancias $G$ y $R$.

Si resulta que el trabajo máximo de la reacción es igual a cero, entonces esto significa que:

$$\sum \nu \ln p'_i = \ln K_p \quad \text{y} \quad \sum \nu \ln C'_i = \ln K_C,$$

$$\frac{(p'_B)^b (p'_D)^d}{(p'_G)^g (p'_R)^r} = K_p \quad \text{y} \quad \frac{(C'_B)^d (C'_D)^d}{(C'_G)^g (C'_R)^r} = K_C,$$

es decir, el sistema ya se encuentra en estado de equilibrio, y cada uno de los posibles sentidos de transcurso de la reacción es igualmente probable.

De este modo, vemos que encontrándose en diferentes correlaciones, las sustancias reaccionantes tienen diferentes afinidades. Para tener la posibilidad de comparar las afinidades de diferentes sustancias, fue introducido el concepto de afinidad normal. Si las concentraciones iniciales o las presiones parciales iniciales de todas las sustancias se suponen iguales a la unidad, se llega fácilmente a la ecuación de la afinidad normal. Entonces

$$A_p^\circ = -\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \tag{276}$$

y

$$A_V^\circ = -\Delta F^\circ = -RT \ln K_C. \tag{277}$$

Por consiguiente, comparando $A_V^\circ$ o $A_p^\circ$ de diferentes sustancias, obtenemos la característica del grado de su alejamiento del estado de equilibrio, siendo la concentración de cada una de ellas $C_i' =$ $= 1$ mol/l o cuando la presión parcial $p_i' = 1$ atm.

## § 25. Dependencia de la constante de equilibrio en función de la temperatura

Los conocimientos obtenidos sobre el equilibrio a temperatura constante se pueden completar. Encontremos la dependencia de la constante de equilibrio en función de la temperatura. Diferenciando la ecuación de la isoterma de la reacción (274) respecto a la temperatura (suponiendo que $p_B'$, $p_D'$, $p_G'$ y $p_R'$ se dan y, por consiguiente, no dependen de la temperatura), obtenemos

$$\frac{dA_p}{dT} = -\frac{d\Delta G}{dT} = R\sum \nu \ln p_i' - R \ln K_p - RT\,\frac{d\ln K_p}{dT}.$$

Sustituyendo las fórmulas obtenidas para $A_p$ y $\frac{dA_p}{dT}$ en la ecuación de Gibbs—Helmholtz (213) y (214)

$$A_p = \overline{Q}_p + T\,\frac{dA_p}{dT},$$

obtenemos

$$RT\sum \nu \ln p_i' - RT \ln K_p = \overline{Q}_p + RT\sum \nu \ln p_i' -$$
$$- RT \ln K_p - RT^2\,\frac{d\ln K_p}{dT},$$

de donde

$$\overline{Q}_p = RT^2\,\frac{d\ln K_p}{dT}.$$

Generalmente esta ecuación se escribe en la forma (la ecuación de Van't Hoff))

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\overline{Q}_p}{RT^2}, \tag{278}$$

o

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = -\frac{\Delta H}{RT^2}. \tag{279}$$

Para las reacciones que transcurren a volumen constante:

$$\frac{d \ln K_C}{dT} = \frac{\overline{Q}_V}{RT^2} \tag{280}$$

o

$$\frac{d \ln K_C}{dT} = -\frac{\Delta U}{RT^2}. \tag{281}$$

Las ecuaciones obtenidas establecen relación entre la variación de la constante de equilibrio con la temperatura y el efecto térmico de la reacción. Las ecuaciones (278) y (279) se refieren a las condiciones de $p$ = const y se denominan ecuaciones de la isobara de la reacción química. Las ecuaciones (280) y (281) tienen que ver con las condiciones de $V$ = const y se denominan ecuaciones de la isocora de la reacción química.

Todas estas ecuaciones se representan en la forma diferencial. La integración de las ecuaciones (278) y (280) a $Q$ = const conduce a la fórmula:

$$d \ln K = \frac{\overline{Q}}{RT^2}\, dT,$$

$$\ln K = -\frac{\overline{Q}}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const}, \tag{282}$$

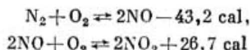
donde $K = K_p$ (si $\overline{Q} = \overline{Q}_p$) o $K = K_C$ (si $\overline{Q} = \overline{Q}_V$). De la ecuación (282) se deduce que el logaritmo de la constante de equilibrio ($\ln K$) depende linealmente del valor inverso de la temperatura ($1/T$). Además, si $\overline{Q} > 0$, es decir, si la reacción es exotérmica, entonces la recta en el gráfico forma con la dirección positiva del eje de abscisas un ángulo obtuso y con la elevación de la temperatura aumenta la constante de equilibrio (según nuestra notación). Si $\overline{Q} < 0$, es decir, la reacción es endotérmica, entonces dicho ángulo en el gráfico resulta agudo y el aumento de la constante de equilibrio se acompaña de la disminución de la temperatura (fig. 29). Al analizar ambos casos, vemos que el incremento de la temperatura desplaza siempre el equilibrio en sentido endotérmico.

La conclusión hecha es un caso particular del principio de Le Chatelier*) que permite prever el sentido del proceso. Según el prin-

*) El principio de Le Chatelier (a veces denominado regla de Le Chatelier) es la generalización de las regularidades de los procesos químicos y físicos y se distingue, debido a la incorporación amplia de los fenómenos examinados, por

cipio de Le Chatelier, la variación de las condiciones externas (temperatura y presión) del sistema físico-químico en equilibrio provoca en él reacciones que se oponen a la variación producida.

Por ejemplo, examinemos los equilibrios empleados para la obtención de dióxido de nitrógeno a partir del nitrógeno y del oxígeno del aire:



$$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO - 43{,}2\ \text{cal},$$
$$2NO + O_2 \rightleftarrows 2NO_2 + 26{,}7\ \text{cal}$$

Según el principio de Le Chatelier, el primer equilibrio a las altas temperaturas va desplazándose en dirección de la formación

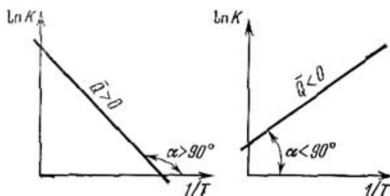



Fig. 29. Esquema de la dependencia de la constante de equilibrio para las reacciones exotérmica $\bar{Q} > 0$ y endotérmica $\bar{Q} < 0$ en función de la temperatura

de NO, ya que el sistema debe reaccionar ante el aumento de la temperatura con el proceso dirigido a su disminución, es decir, con el proceso de extracción de calor, el segundo equilibrio será desplazado en dirección de la formación de $NO_2$ por medio de la disminución de la temperatura, para compensar la extracción de calor del sistema.

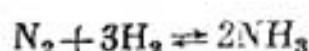
Al mismo tiempo señalamos la posibilidad de emplear el principio de Le Chatelier para la valoración de la influencia de la presión

---

diversas formulaciones no siempre suficientemente rigurosas. La esencia del principio se expresa bien con algunas de sus denominaciones: principio de equilibrio móvil, principio de desplazamiento del equilibrio, principio de coacción mínima, principio de conservación en lo posible del estado del sistema y otras.

Las primeras formulaciones del principio se dieron en los trabajos de D'Alembert y Gauss (a principios del siglo XVIII). La formulación de Le Chatelier (1884) fue comprobada por Erenfest y precisada por Brown (1887). Hay formulaciones estrictas del principio para los casos particulares y en forma general. Por ejemplo: la variación inducida de los parámetros $P_i$ y $X_i$ (factores de intensidad y de extensividad respectivamente) del sistema detrás de la influencia inductora sobre el sistema, de la regulación del parámetro $P_j$ (factor de intensidad) disminuye la magnitud absoluta de la variación, la cual depende de éste y del parámetro $X_j$ ligado con él por el tipo de la energía (factor de extensividad), además, esta disminución será tanto mayor, cuanto menores sean las variaciones inducidas de los parámetros. Así, el aumento de la presión en el gas ideal ($P_j = P$) provoca el aumento de su temperatura ($P_i = T$) y de la entropía ($X_i = S$). A la vez disminuye el volumen ($X_j = V$), lo que debilita el resultado de la influencia externa. Este debilitamiento es tanto mayor, cuanto menos varía la temperatura y la entropía.

total en los equilibrios químicos. La influencia de la presión se puede examinar en el del ejemplo equilibrio, empleado en la síntesis del amoníaco:



$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

De los cuatro moles de gas se obtienen dos moles de gas, si la reacción transcurre de izquierda a derecha. Así se verifica la compresión. Pues, el aumento de la presión en el sistema provoca el proceso que tiende a disminuir la presión, es decir, contribuye a la formación del amoníaco*).

Realizando la integración de las ecuaciones de la isobara y de la isocora de la reacción química, se puede obtener las ecuaciones que permiten calcular el efecto térmico de la reacción química a partir de las mediciones de dos constantes de equilibrio a dos temperaturas:

$$d \ln K = \frac{\overline{Q}}{RT^2}\, dT,$$

$$\int_{K_{T_1}}^{K_{T_2}} d \ln K = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\overline{Q}}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}.$$

Si el intervalo de temperatura $T_2 - T_1$ no es muy grande, entonces se puede despreciar la dependencia del efecto térmico de la reacción en función de la temperatura. Entonces

$$\ln K_{T_2} - \ln K_{T_1} = \frac{\overline{Q}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

o

$$\ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{\overline{Q}}{R}\,\frac{(T_2 - T_1)}{T_1 T_2} \qquad (283)$$

Para solución de los problemas concretos se emplea esta fórmula en una forma más cómoda, la que toma en consideración que $\ln A =$

*) La influencia de la temperatura y de la presión en el desplazamiento de equilibrio se puede también describir analíticamente. Empleando el concepto de número de enlaces $\varepsilon$ de la reacción química (véase la observación en la pág. 108) se puede obtener:

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial \varepsilon}\right)_{T,\,p} \Big/ T \left(\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial \varepsilon^2}\right)_{T,\,p}$$

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial \Delta U}{\partial \varepsilon}\right)_{T,\,p} \Big/ T \left(\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial \varepsilon^2}\right)_{T,\,p}.$$

Ya que $(d^2\,\Delta G/d\varepsilon^2)_{T,\,p} > 0$, entonces el signo de las derivadas $(d\varepsilon/dT)_p$ y $(d\varepsilon/dp)_T$ se determina con el signo de $(d\,\Delta H/d\varepsilon)_{T,\,p}$ y de $(d\,\Delta U/d\varepsilon)_{T,\,p}$, respectivamente. Además, se puede ver que la estricta observancia del principio de Le Chateilier es posible sólo si son constantes los parámetros correspondientes.

$= 2{,}303 \log A$ y $R = 1{,}987$:

$$\log \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{\overline{Q}\,(T_2 - T_1)}{4{,}573 T_1 T_2}. \tag{284}$$

Si $K = K_C$, entonces $\overline{Q} = \overline{Q}_V$, y si $K = K_p$, entonces $\overline{Q} = \overline{Q}_p$.

Entre tanto, el efecto térmico de la reacción química depende en caso general de la temperatura, y las ecuaciones (283) y (284) son válidas sólo en casos particulares. Teniendo en consideración la dependencia del efecto térmico en función de la temperatura [la ecuación (115)]:

$$\overline{Q}_T = \overline{Q}_0 + \frac{\Delta\alpha T}{1} + \frac{\Delta\beta T^2}{2} + \frac{\Delta\gamma T^3}{3} + \ldots,$$

al integrar obtenemos

$$d \ln K = \frac{\overline{Q}}{R}\,\frac{dT}{T^2},$$

$$\int d \ln K = \int \frac{1}{R}\left(\overline{Q}_0 + \frac{\Delta\alpha}{1} T + \frac{\Delta\beta}{2} T^2 + \frac{\Delta\gamma}{3} T^3 + \ldots\right) \frac{dT}{T^2},$$

$$\ln K = -\frac{\overline{Q}_0}{RT} + \frac{\Delta\alpha \ln T}{1R} + \frac{\Delta\beta T}{2R} + \frac{\Delta\gamma T^2}{2\cdot 3R} + \ldots + I, \tag{285}$$

donde $I$ es la constante de integración.

Generalmente esta ecuación se llama ecuación desarrollada de la isocora o de la isobara de la reacción química.

Sustituyendo la expresión (285) en la ecuación de la afinidad química normal

$$A^\circ = -RT \ln K,$$

obtenemos

$$A^\circ = \overline{Q}_0 - \Delta\alpha T \ln T - \frac{\Delta\beta T^2}{2} - \frac{\Delta\gamma T^3}{2\cdot 3} - \ldots - RTI. \tag{286}$$

Esta ecuación recibió la denominación *de ecuación de Haber*.

Prestamos atención a la circunstancia que $\overline{Q} = A^\circ$ sólo a la temperatura de 0 K, mientras que a otras temperaturas $\overline{Q} \neq A^\circ$ y el efecto térmico no puede servir de criterio eficaz de la afinidad química.

## § 26. Insuficiencia del primero y segundo principios de la termodinámica para los cálculos de la afinidad química

Por medio de las ecuaciones (285) y (286) se puede calcular cualquier equilibrio, así como la afinidad normal de la reacción. Sin embargo, para esto, aparte de las magnitudes térmicas, conocidas por nosotros, precisamente, del efecto térmico de la reacción y de las capacidades caloríficas, es necesario conocer la constante de integración $I$. La tentativa hecha para determinarla por medio del método de las condiciones iniciales empleado comúnmente no da resultados

positivos. Por eso sólo es probable la determinación experimental de su magnitud al medir el equilibrio aunque sea a una temperatura cualquiera.

Sin esto es imposible definir aquella indeterminación que contienen en sí las ecuaciones (285) y (286), en donde la constante de integración es incógnita. La indeterminación de la ecuación de Haber (286) se ilustra en este caso de un modo evidente en la fig. 30. La trayectoria de la curva

$$\bar{Q}_T = \bar{Q}_0 + \frac{\Delta\alpha T}{1} + \frac{\Delta\beta T^2}{2} + \frac{\Delta\gamma T^3}{3} + \ldots$$

está clara a partir de los datos de temperatura, ya que la ecuación no contiene magnitudes incógnitas. Cuando $T = 0$ K, entonces

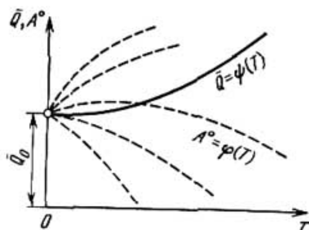



Fig. 30. Posición relativa de la curva $\bar{Q} = \psi(T)$ y de la familia de curvas $\mathring{A} = \varphi(T)$ en la zona de temperaturas bajas

$\bar{Q} = Q_0$, por consiguiente, se conoce el punto de intersección de esta curva con el eje de ordenadas. Además, los valores de los coeficientes $\Delta\alpha$, $\Delta\beta$ y $\Delta\gamma$ definen por completo la línea que expresa la dependencia a examinar. Entre tanto la presencia de las constantes $I$ hace indeterminada la posición de la curva:

$$A^\circ = \bar{Q}_0 - \Delta\alpha\, T \ln T - \frac{\Delta\beta T^2}{2} - \frac{\Delta\beta T^3}{2\cdot 3} - \ldots - RTI.$$

Se sabe que si $T = 0$ K, entonces $A^\circ = \bar{Q}_0$ y, por consiguiente, esta curva llega al eje de ordenadas en el punto correspondiente a $\bar{Q}_0$. Sin embargo, a todos los posibles valores de $I$ les corresponden determinada posición y curvatura de la línea, y se tiene una completa familia de curvas (véase la fig. 30), las cuales se encuentran a $T = 0$ K en un punto. La constante $I$ no puede ser elegida arbitrariamente y debe tener un valor completamente determinado, de otro modo la afinidad química de ningún modo no puede ser función unívoca de la temperatura. Por consiguiente, sin el planteamiento del experimento en cuanto al estudio del equilibrio no existe la posibilidad de elegir una curva cualquiera entre su conjunto infinito, cada una de las cuales se diferencia por el valor de la constante de integración.

Se logró medir las variaciones de las propiedades físicas que acompañan los procesos químicos: presiones de los vapores, capacidades caloríficas, masas y volúmenes de las sustancias reaccionantes, tem-

peraturas y efectos térmicos. Sin embargo, la resolución del problema fundamental de la termodinámica química, la determinación de la afinidad química, tropezó con la insuficiencia del primero y segundo principios de la termodinámica para los cálculos de la afinidad a base de las mediciones que se tienen, ya que para conocer la afinidad a cualquier temperatura, es necesario recurrir, a pesar de todo, a la medición directa de la afinidad química o de la constante de equilibrio, por lo menos, para una temperatura. De otro modo es imposible encontrar la magnitud de la constante de integración $I$.

La resolución de Nernst del problema del cálculo de la afinidad química, sin acudir a la investigación del equilibrio químico, sólo a partir de los datos térmicos (efectos térmicos de las reacciones y capacidades caloríficas de las sustancias, participantes), así como también los trabajos de Planck, condujeron a la introducción de nuevos teoremas y postulados que constituyen el contenido del tercer principio de la termodinámica.

## PROBLEMAS

*Problema 1.* 2 g de fosgeno después del calentamiento hasta 500 °C a la presión de 1 atm ocupan un volumen de 1,985 l. Se necesita calcular el grado de disociación del fosgeno en las condiciones dadas y las presiones parciales de todos los gases.

**Solución.** Haciendo uso de la ecuación de Mendeléiev — Clapeyron (26) y de la correlación (273), obtenemos

$$pV = i\frac{m}{M}RT,$$

de donde encontramos el coeficiente de disociación

$$i\frac{MpV}{mRT} = \frac{99\cdot 1\cdot 1,985}{2\cdot 0,082\cdot 773} = 1,55.$$

Luego, para la reacción de disociación



$$COCl_2 \rightleftharpoons CO + Cl_2$$

con ayuda de la ecuación anteriormente deducida (272), cuando $m = 2$, es fácil determinar el valor del grado de disociación:

$$\alpha = \frac{i-1}{m-1} = \frac{1,55-1}{2-1} = 0,55 = 55\%.$$

Para la determinación de las presiones parciales

$$p_i = p_{tot}\frac{n_i}{\sum n_i},$$

es necesario encontrar la magnitud $n_i$ y $\sum n_i$, es decir, el número de moles del gas dado en la mezcla y el total del número de moles. Puesto que

$$n_{CO} = n_{Cl_2} = n\alpha$$

y

$$n_{COCl_2} = n(1-\alpha),$$

entonces

$$\sum n_i = n(1+\alpha),$$

Prestamos atención a la circunstancia que con la sustitución en la relación $n_i/\Sigma n_i$ de los valores de $n_1$ y de $\sum n_i$ el numerador y el denominador se liberan de la magnitud $n$, el número incial de moles, es decir, la determinación de las presiones parciales se puede hacer partiendo sólo del valor conocido del grado de disociación:

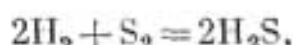
$$p_{CO}=p_{Cl_2}=\frac{\alpha}{1+\alpha}=1\cdot\frac{0,55}{1,55}=0,355 \text{ atm}.$$

y

$$p_{COCl_2}=p_{tot}\frac{1-\alpha}{1+\alpha}=1\cdot\frac{1-0,55}{1+0,55}=0,290 \text{ atm}.$$

*Problema 2.* El grado de disociación del sulfuro de hidrógeno en azufre e hidrógeno es igual a 8,7% a la temperatura de 830° C y la presión de 1 atm. Encontrar las constantes de equilibrio de esta reacción de disociación: $K_p$ y $K_C$.

**Solución.** Anotamos la reacción química examinada en la dirección exotérmica:



$$2H_2+S_2=2H_2S,$$

entonces las constantes de equilibrios se anotan del siguiente modo:

$$K_p=\frac{p^2_{H_2}p_{S_2}}{p^2_{H_2S}} \quad \text{y} \quad K_C=\frac{C^2_{H_2}C_{S_2}}{C^2_{H_2S}}.$$

Encontramos las presiones parciales de los gases y de las mezclas, para lo cual determinamos previamente $n_{H_2}=\alpha$, $n_{S_2}=\frac{\alpha}{2}$, $n_{H_2S}=1-\alpha$ y $\sum n_i=1+\frac{\alpha}{2}$; empleando estos datos y recordando que las presiones parciales *de los gases en la mezcla no dependen del número inicial de moles, obtenemos*

$$p_{H_2}=p_{tot}\frac{\alpha}{1+\frac{\alpha}{2}},$$

$$p_{S_2}=p_{tot}\frac{\frac{\alpha}{2}}{1+\frac{\alpha}{2}}$$

y

$$p_{H_2S}=p_{tot}\frac{1-\alpha}{1+\frac{\alpha}{2}}.$$

Por consiguiente:

$$K_p=\frac{p_{tot}\alpha^3}{(1-\alpha)^2(2+\alpha)}=\frac{1\cdot 0,087^3}{(1-0,087)^2(2+0,087)}=3,78\cdot 10^{-4} \text{ atm}.$$

y, según la correlación (266), cuando $\Delta n=2-3=-1$

$$K_C=K_p(RT)^{\Delta n}=\frac{3,78\cdot 10^{-4}}{0,082\cdot 1103}=0,79\cdot 10^{-5} \text{ mol/l}.$$

*Problema 3.* La constante de equilibrio de la reacción de formación del gas de agua ($CO+H_2O \rightleftarrows CO_2+H_2$) a la temperatura de 930 K es igual a la uni-

dad. La mezcla, compuesta de 20% de monóxido de carbono y 80% de vapor de agua, se calienta hasta 930 K. Es necesario determinar la composición de la mezcla en equilibrio.

**Solución.** Puesto que la constante de equilibrio de la reacción examinada es igual a la unidad, entonces la forma en que se escriba no tiene importancia. Además, la reacción tiene lugar sin variación del número de moles de las sustancias que participan en la reacción, por eso es válida la correlación **(271)**.

Designando la cantidad de dióxido de carbono e hidrógeno por medio de $x$ (las cantidades de participantes de la reacción son iguales) obtenemos para el monóxido carbónico y el vapor de agua $(20 - x)$ y $(80 - x)$, respectivamente. Sustituyendo estos valores en la fórmula de la constante de equilibrio, encontramos fácilmente las concentraciones de equilibrio incógnitas:

$$K_C = \frac{[CO][H_2O]}{[CO_2][H_2]} = \frac{(20-x)(80-x)}{x^2} = 1,$$

$$x^2 = (20-x)(80-x),$$

de donde

$$x = 16.$$

Por consiguiente, la composición de la mezcla en equilibrio será: 16% $CO_2$, 16% $H_2$, 4% CO y 64% $H_2O$.

*Problema 4*. Al calentar en un recipiente cerrado 2,94 moles de yodo y 8,1 mol de hidrógeno hasta 444° C, después de obtener el equilibrio se forman 5,64 moles de yoduro de hidrógeno. Determinar, cuánto yoduro de hidrógeno se forma, si se parte de 5,3 moles de yodo y 7,94 moles de hidrógeno.

**Solución.** Partiremos de 2,94 moles de yodo y 8,1 moles de hidrógeno. Puesto que debido a la reacción se forman 5,64 moles de yoduro de hidrógeno, entonces de hidrógeno quedan $8,1 - \frac{5,64}{2} = 5,28$ moles, y de yodo $2,94 - \frac{5,64}{2} = 0,12$ moles. Por eso la constante de equilibrio a la temperatura de 444° C es igual a

$$K = \frac{[H_2][I_2]}{[HI]^2} = \frac{5,28 \cdot 0,12}{5,64^2} = 0,02.$$

Designemos por medio de $x$ la cantidad de yoduro de hidrógeno que se forma a esta misma temperatura a partir de 5,3 moles de yodo y 7,94 moles de hidrógeno. Entonces

$$K = \frac{[H_2][I_2]}{[HI]^2} = \frac{\left(7,94 - \frac{x}{2}\right)\left(5,3 - \frac{x}{2}\right)}{x^2} = 0,02,$$

de donde obtenemos los valores de $x_1 = 20,53$ moles (lo desechamos como no real) y de $x_2 = 9,48$ moles que tomamos por respuesta del problema.

*Problema 5*. Determinar, cuántas moles de hidrógeno es necesario agregar a un mol de yoduro de hidrógeno en las condiciones del problema anterior, para que el grado de disociación del yoduro sea igual a 10%.

**Solución.** La disociación de 1 mol de yoduro de hidrógeno conduce, en las condiciones de equilibrio a la formación de $\frac{\alpha}{2}$ mol de hidrógeno y de $\frac{\alpha}{2}$ mol de yodo, mientras que queda $(1 - \alpha)$ mol de yoduro de hidrógeno ($\alpha$ es el grado de disociación). La adición de hidrógeno (designemos esta cantidad por $x$ mol) aumenta la cantidad de yoduro de hidrógeno y disminuye además, la cantidad de yodo, es decir, tiene lugar la supresión de la disociación, y el grado de disociación se hace igual a $\alpha'$. Por consiguiente, después de alcanzar el equilibrio

habrá $\left(\frac{\alpha'}{2}+x\right)$ mol de hidrógeno, $\frac{\alpha'}{2}$ mol de yodo y $(1-\alpha')$ mol de yoduro de hidrógeno. Según las condiciones del problema $\alpha' = 10\%$, por eso,

$$K=\frac{[H_2]\,[I_2]}{[HI]^2}=\frac{\left(\frac{0{,}1}{2}+x\right)\cdot\frac{0{,}1}{2}}{(1-0{,}1)^2}=0{,}02,$$

de donde $x = 0{,}274$ mol, lo que es precisamente la respuesta del problema.

*Problema 6.* Empleando las condiciones de los dos problemas anteriores, determinar, cuántos moles de hidrógeno es necesario tomar en cada mol de yodo, para transformar este último hasta un 90% en yoduro de hidrógeno.

**Solución.** Evidentemente que cuanto más de hidrógeno se toma, tanto más íntegro será el yodo transformado en yoduro de hidrógeno. Si se parte de 1 mol de yodo, entonces después de su interacción con el hidrógeno (designemos $x$ mol la cantidad de hidrógeno que interacciona), según la condición del problema, queda $(1-0{,}9) = 0{,}1$ mol, $(x-0{,}9)$ mol de hidrógeno y se forma 1,8 moles de yoduro de hidrógeno.

Empleando estos datos planteamos la siguiente ecuación

$$K=\frac{[H_2]\,[I_2]}{[HI]^2}=\frac{(x-0{,}9)\cdot 0{,}1}{(1{,}8)^2}=0{,}02,$$

de donde $x = 1{,}548$ moles. El resultado obtenido es la respuesta del problema.

*Problema 7.* El sulfohidrato de amonio se disocia según la ecuación



$$NH_4HS_{(sól)} \rightleftarrows NH_{3(gas)} + H_2S_{(gas)}$$

La presión de equilibrio de los productos de la disociación a 25° C es igual a 500 mm Hg. Determinar la constante de equilibrio $K_p$ y la presión total en el estado de equilibrio después de introducir amoníaco a una presión de 300 mm Hg en el recipiente que contiene sulfohidrato de amonio.

**Solución.** Puesto que debido a la disociación se forma igual cantidad de moles de $NH_3$ y de $H_2S$, sus presiones parciales serán

$$p_{NH_3}=p_{H_2S}=\frac{500}{2}=250 \text{ mm Hg}.$$

Por consiguiente:

$$K_p=p_{NH_3}p_{H_2S}=250\cdot 250=6{,}25\cdot 10^4.$$

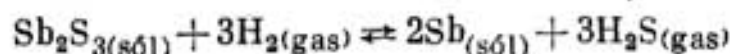
Después de la introducción de amoníaco en el sistema a investigar se suprime la disociación del sulfohidrato de amonio. Designando por $(x+300)$ y $x$ la presión parcial del amoníaco y la del sulfuro de hidrógeno, respectivamente, planteamos la ecuación

$$K_p=p_{NH_3}p_{H_2S}=(x+300)\,x=6{,}25\cdot 10^4,$$

**de donde después de la solución obtenemos dos valores: $x_1 < 0$ que es irreal, y $x_2 = 141{,}6$ mm Hg. Ahora es fácil calcular la presión total:**

$$p_{tot}=p_{NH_3}+p_{H_2S}=(141{,}6+300)+141{,}6=583{,}2 \text{ mm Hg}.$$

***Problema 8.*** A 713 K la constante de equilibrio $K_p$ de la reacción



$$Sb_2S_{3(sól)}+3H_{2(gas)} \rightleftarrows 2Sb_{(sól)}+3H_2S_{(gas)}$$

**es igual a 0,429.**

**Se requiere determinar, a qué es igual la fracción molar del hidrógeno en la fase gaseosa y si podrá el resultado depender de la presión total.**

**Solución.** La reacción sometida a examen transcurre sin que varíe el número de moles de sus componentes gaseosos. Por eso la presión no ejercerá influencia en el equilibrio.

Designando por $x$ la fracción molar del hidrógeno y por $(1 - x)$, la del sulfuro de hidrógeno, planteemos la ecuación

$$K_p = \frac{p^3_{H_2S}}{p^3_{H_2}} = \frac{(1-x)^3}{x^3} = 0{,}429,$$

de donde obtenemos la respuesta al problema $x = 0{,}5701$.

*Problema 9*. Empleando las condiciones del problema anterior, determinar, cuántas moles de antimonio se forman y cuántas moles de hidrógeno se consume, si se parte de 1 mol de sulfuro de antimonio.

**Solución.** Designamos por medio de $x$ mol la cantidad de antimonio que se forma, entonces la cantidad de sulfuro de hidrógeno formado será $3/2\ x$ mol, y la cantidad de hidrógeno restante $(1-3/2\ x)$ mol. Por consiguiente:

$$K_p = \frac{p^3_{H_2S}}{p^3_{H_2}} = \frac{(3/2x)^3}{(1-3/2x)^3} = 0{,}429,$$

de aqui $x = 0{,}287$ mol, es la cantidad de antimonio formado, y $3/2x = 3/2 \times 0{,}287 = 0{,}431$ mol, es la cantidad de hidrógeno consumida.

*Problema 10*. Determinar si a la temperatura de 444° C tendrá lugar la formación de yoduro de hidrógeno en una mezcla de gases compuesta de hidrógeno, de yodo y de yoduro de hidrógeno, sabiendo que las concentraciones de estas sustancias tienen los valores siguientes, mol/l:

| | $H_2$ | $F_2$ | HF |
|---|---|---|---|
| a) | 2 | 5 | 10 |
| b) | 1,5 | 0,25 | 5 |
| c) | 1 | 2 | 10 |

El valor de la constante de equilibrio a la temperatura indicada $K = 0{,}02$.

**Solución.** Para obtener la respuesta al problema se debe emplear la fórmula (235), según la cual en el caso «a» tenemos:

$$A_V = -\Delta F = RT\left(\ln\frac{[H_2][I_2]}{[HI]^2} - \ln K_C\right) =$$

$$= 1{,}987 \cdot 717 \cdot 2{,}303\left(\log\frac{2\cdot 5}{10^2} - \log 0{,}02\right) = +2289\ \text{cal/mol},$$

es decir, $\sum \nu \ln C_i' > \ln K_C$, y la reacción se desplaza en el sentido de la disociación del yoduro de hidrógeno.

En el caso «b» tenemos

$$A_V = -\Delta F = 1{,}987 \cdot 717 \cdot 2{,}303\left(\log\frac{1{,}5\cdot 0{,}25}{5^2} - \log 0{,}02\right) = -408\ \text{cal/mol},$$

es decir, $\sum \nu \ln C_i' < \ln K_C$, y la reacción se desplaza en el sentido de la disociación del yoduro de hidrógeno.

En el caso «c» tenemos:

$$A_V = -\Delta F = 1{,}987 \cdot 717 \cdot 2{,}303\left(\log\frac{1\cdot 2}{10^2} - \log 0{,}02\right) = 0,$$

es decir, $\sum \nu \ln C_i' = \ln K_C$, y el sistema se encuentra en estado de equilibrio.

*Problema 11.* Se requiere determinar la afinidad entre el óxido de calcio y el dióxido de carbono tomado a la temperatura de 810° C y a la presión de 1 atm, si la presión de disociación del carbonato de calcio a la temperatura indicada es igual a 678 mm Hg.

**Solución.** En vista de que para la reacción $CaO_{(sól)} + CO_2 = CaCO_{3(sól)}$ tenemos $K_p = P_{CO_2}$, hacemos uso de la fórmula:

$$A_p = -\Delta G = RT\,(\ln p'_{CO_2} - \ln p_{CO_2}) =$$

$$= 1{,}987 \cdot 1083 \cdot 2{,}303 \left(\log 1 - \log \frac{678}{760}\right) = 244{,}7 \text{ cal/mol.}$$

*Problema 12.* Se necesita encontrar la afinidad normal para la reacción $2CO + O_2 \rightleftharpoons 2CO_2$ a la temperatura de 1000° C, si el grado de disociación del dióxido de carbono a esta temperatura y a la presión de 1 atm es igual a $3 \cdot 10^{-3}\%$.

**Solución.** Determinamos la presión parcial de los gases y de la mezcla:

$$p_{CO} = p_{tot} \frac{\alpha}{1 + \frac{\alpha}{2}}; \quad p_{O_2} = p_{tot} \frac{\frac{\alpha}{2}}{1 + \frac{\alpha}{2}},$$

$$p_{CO_2} = p_{tot} \frac{1-\alpha}{1 + \frac{\alpha}{2}}.$$

Luego, al eliminar del polinomio los sumandos que contienen la magnitud $\alpha$ en grado superior al segundo, obtenemos

$$K_p = \frac{p_{CO}^2 p_{O_2}}{p_{CO_2}^2} \approx \frac{p_{tot}}{2}.$$

Finalmente determinamos la afinidad normal por medio de la ecuación (276)

$$A_p^\circ = -RT \ln K_p = -1{,}987 \cdot 1273 \cdot 2{,}303 \log \frac{1 \cdot (3 \cdot 10^{-5})^3}{2} = 80\,810 \text{ cal/mol.}$$

*Problema 13.* Es necesario calcular la afinidad normal de la reacción $2Ag + 1/2O_2 = Ag_2O$, sabiendo que la presión de disociación del óxido de plata a 25° C es igual a $5 \cdot 10^{-4}$ atm.

**Solución.** Calculamos la afinidad normal por la ecuación (236), tomando en consideración que $K_p = p_{O_2}^{1/2}$:

$$A_p^\circ = -\Delta G = -1{,}987 \cdot 298 \cdot 2{,}303 \log (5 \cdot 10^{-4})^{1/2} = 9055 \text{ cal/mol.}$$

*Problema 14.* Es necesario demostrar que el efecto térmico de la reacción $2NO \rightleftharpoons N_2 + O_2$ no depende de la temperatura, si se sabe que la dependencia de la constante de equilibrio en función de la temperatura se determina por la ecuación $\log \sqrt{K} = 0{,}5441 - \frac{4725{,}5}{T}$, así mismo se requiere encontrar el valor numérico del efecto térmico de esta reacción.

**Solución.** Hacemos uso de la ecuación (278). Para este fin determinamos primero el valor de $d \ln K/dT$:

$$1/2 \log K = 0{,}5441 - 4725{,}5/T,$$

$$\ln K = 2{,}303 \cdot 0{,}5441 \cdot 2 - 2{,}303 \cdot 4725{,}5 \cdot 2 \cdot 1/T$$

y

$$\frac{d \ln K}{dT}=\frac{2,303 \cdot 4725,5 \cdot 2}{T^2},$$

después de lo cual nos aseguramos de que el efecto térmico no depende de la temperatura y encontramos su valor

$$\overline{Q}=RT^2 \frac{d \ln K}{dT}=1,987 \cdot 2,303 \cdot 4725,5 \cdot 2=43\,600 \text{ cal/mol}.$$

*Problema 15.* La constante de equilibrio de la reacción $H_2 + Cl_2 \rightleftarrows 2HCl$ puede ser expresada por la ecuación $\log K = -\frac{9586}{T} + 0,440 \log T - 2,16$. Se requiere determinar el efecto térmico de esta reacción a la temperatura de 1000 K.

**Solución.** Primero determinamos el valor de $d \ln K/dT$:

$$\ln K = -\frac{2,303 \cdot 9586}{T} + 0,440 \ln T - 2,16 \cdot 2,303,$$

$$\frac{d \ln K}{dT}=\frac{2,303 \cdot 9586}{T^2}+\frac{0,440}{T},$$

después de lo cual determinamos, empleando la ecuación (278), el valor del efecto térmico a la temperatura de 1000 K:

$$\overline{Q}=RT^2 \frac{d \ln K}{dT}=1,987 \cdot 1000^2 \left(\frac{2,303 \cdot 9586}{1000^2}+\frac{0,440}{1000}\right)=44\,700 \text{ cal/mol}.$$

*Problema 16.* La constante de equilibrio de la reacción $H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI$ a la temperatura de 360° es igual a 0,015, y a la temperatura de 444° C, a 0,02. Se requiere comparar el valor medio del efecto térmico de esta reacción en el intervalo de temperaturas indicado con la afinidad normal a la temperatura de 444° C

**Solución.** Encontramos por la ecuación (284) el valor del efecto térmico:

$$\overline{Q}=\frac{4,573 T_1 T_2}{T_2 - T_1} \log \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}}=\frac{4,573 \cdot 717 \cdot 633}{84} \log \frac{0,02}{0,015}=3120 \text{ cal/mol}.$$

Encontramos usando la ecuación (277) el valor de la afinidad normal:

$$A^\circ = -RT \ln K = -4\ 573 \times 717 \log 0,02 = 5572 \text{ cal/mol}$$

# Capítulo V

# TERCER PRINCIPIO DE LA TERMODINAMICA

## § 27. Teorema del calor de Nernst

Nernst enunció un postulado sencillo y bastante probable (1906), según el cual las curvas $\overline{Q}=\psi(T)$ y $A^\circ=\varphi(T)$ no sólo se encuentran a $T=0$ K, sino también se tocan una a otra. Hablando en otras palabras, ambas curvas tienen una tangente común, es decir, las tangentes tienen igual inclinación a los ejes de coordenadas, por eso las primeras derivadas en los puntos de contacto que son tangentes del

ángulo de inclinación, son iguales entre sí. Este es el así denominado postulado de la tangente, el cual puede ser expresado analíticamente del siguiente modo:

$$\lim_{T\to 0} \frac{d\bar{Q}}{dT} = \lim_{T\to 0} \frac{dA^\circ}{dT}. \qquad (287)$$

Las derivadas en la fórmula (287) son:

$$\frac{d\bar{Q}}{dT} = \lim_{\Delta T\to 0} \left(\frac{\Delta\bar{Q}}{\Delta T}\right) \quad \text{y} \quad \frac{dA^\circ}{dT} = \lim_{\Delta T\to 0} \left(\frac{\Delta A^\circ}{\Delta T}\right). \qquad (288)$$

Por consiguiente, los límites cuando $T \to 0$ en la fórmula (287) son iguales a los límites cuando $\Delta T \to 0$. Esto corresponde a que

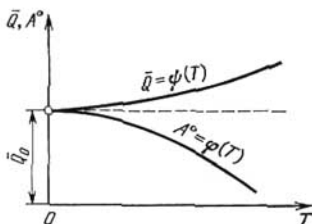



Fig. 31. Posición relativa de las curvas $\bar{Q} = \psi(T)$ y $\mathring{A} = \varphi(T)$ según el teorema del calor de Nernst

las tangentes a las curvas $\bar{Q} = \psi(T)$ y $A^\circ = \varphi(T)$ aún antes del logro de $T = 0$ K, es decir, en la zona próxima a 0 K, se van a diferenciar muy poco una de otra.

Además, las propiedades de los cuerpos sólidos dejan de depender de la temperatura cuando éstas son muy bajas, y esto exige que la tangente común pase paralelamente al eje de temperaturas, es decir,

$$\lim_{T\to 0} \frac{d\bar{Q}}{dT} = \lim_{T\to 0} \frac{dA^\circ}{dT} = 0. \qquad (289)$$

*Este es el contenido fundamental de los postulados enunciados* por Nernst que se refieren a las propiedades de los sistemas condensados y que recibieron la denominación de teorema del calor de Nernst. Estos postulados primeramente fueron enunciados como hipótesis, sin embargo, poco tiempo después fueron confirmados experimentalmente, por ejemplo, con la investigación de las fuerzas electromotrices de los elementos galvánicos a la temperatura ambiente.

*De este modo, entre el conjunto de curvas la correcta será aquella* que alcanza horizontalmente el eje de ordenadas (fig. 31). De aquí se desprende una verdadera serie de corolarios útiles.

Diferenciamos la ecuación de la dependencia del efecto térmico en función de la temperatura respecto a la temperatura:

$$\bar{Q}_T = \bar{Q}_0 + \frac{\Delta\alpha}{1} T + \frac{\Delta\beta}{2} T^2 + \frac{\Delta\gamma}{3} T^3 + \ldots,$$

teniendo en cuenta, que $Q$ = const:

$$\frac{d\overline{Q}}{dT}=\Delta\alpha+\Delta\beta T+\Delta\gamma t^2+\ldots \tag{290}$$

A $T = 0$ K todos los términos que contienen $T$, se hacen iguales a cero. Además, según el teorema del calor de Nernst, a $T = 0$ K y $\frac{d\overline{Q}}{dT} = 0$. Por consiguiente:

$$\Delta\alpha = 0. \tag{291}$$

Ahora diferenciamos respecto a la temperatura la ecuación de Haber:

$$A^\circ=\overline{Q}_0-\Delta\alpha T\ln T-\frac{\Delta\beta}{2}T^2-\frac{\Delta\gamma}{3}T^3-\ldots-RTI,$$

teniendo en cuenta que $Q_0$ = const y $\Delta\alpha = 0$:

$$\frac{dA^\circ}{dT}=-\Delta\beta T-\frac{\Delta\gamma}{2}T^2-\ldots-RTI. \tag{292}$$

A $T = 0$ K todos los términos que contienen $T$, se hacen iguales a cero. Además, según el teorema del calor de Nernst a $T = 0$ K, $dA/dT$ es igual a 0. Por consiguiente, en vista de que $R \neq 0$, tenemos

$$I = 0. \tag{293}$$

Al demostrar la igualdad $\Delta\alpha = 0$ e $J = 0$, se puede simplificar la ecuación de Haber y llegar a la fórmula que no contiene constantes de integración y que define exactamente la trayectoria de la curva que expresa la dependencia entre la afinidad química y temperatura:

$$A^\circ=\overline{Q}_0-\beta T^2-\frac{\Delta\gamma}{2}T^3\ \ldots \tag{294}$$

Esta fórmula permite calcular la afinidad química a partir del efecto térmico y de las capacidades caloríficas de las sustancias reaccionantes a cualquier temperatura, sin recurrir a la investigación del equilibrio. Limitándonos, como generalmente se hace, a los términos que contienen temperatura a no más de la segunda potencia, para el caso de $V$ = const obtenemos:

$$A_V^\circ = =RT\ln K_C=\overline{Q}_{0,\,V}-\Delta\beta T^2, \tag{295}$$

y para el caso de $p$ = const:

$$A_p^\circ=-RT\ln K_p=\overline{Q}_{0,\,p}-\Delta\beta T^2. \tag{296}$$

Por lo demás, la diferencia entre $A_V^\circ$ y $A_p^\circ$ para los sistemas condensados se puede despreciar. Entonces

$$A^\circ=-RT\ln K=\overline{Q}_0-\Delta\beta T^2. \tag{297}$$

Estas ecuaciones se pueden emplear para todos los sistemas condensados y permiten difundir las conclusiones, hechas para las tem-

peraturas próximas a cero absoluto, en la zona de las temperaturas más altas. Sin embargo, esto es válido, sólo a condición de que las curvas $\overline{Q} = \psi(T)$ y $A^\circ = \varphi(T)$ no tengan discontinuidades e inflexiones, hasta las temperaturas de fusión o de transformaciones polimorfas.

Luego escribimos la ecuación de Gibbs—Helmholz (212) o la (214):

$$A^\circ = \overline{Q} + T\frac{dA^\circ}{dT}$$

de la siguiente forma:

$$A^\circ\, dT = \overline{Q}\, dT + T\, dA$$

o

$$A^\circ\, dT - T\, dA^\circ = \overline{Q}\, dT.$$

Dividimos ambos miembros de la ecuación por $(-T^2)$, sabiendo que $T \neq 0$:

$$\frac{T\, dA^\circ - A^\circ\, dT}{T^2} = -\frac{Q\, dT}{T^2}.$$

Integramos:

$$\frac{A^\circ}{T} = -\int_0^T \frac{\overline{Q}}{T^2}\, dT + \text{const},$$

de donde

$$A^\circ = -T\int_0^T \frac{\overline{Q}}{T^2}\, dT + \text{const}, \tag{298}$$

donde

$$\text{const} = \frac{A^\circ - \overline{Q}_0}{T_0} = \left(\frac{dA^\circ}{dT}\right)_{T\to 0} = 0.$$

Según la ecuación de Kirchhoff (108):

$$\overline{Q}_T = \overline{Q}_0 + \int_0^T \left(\sum C_1 - \sum C_f\right) dT,$$

por eso, sustituyendo el valor de $\overline{Q}_T$ en el integrando de la ecuación (298), obtenemos:

$$A^\circ = -T\int_0^T \frac{\overline{Q}_0\, dT}{T^2} + T\int_0^T \frac{\int_0^T \left(\sum C_1 - \sum C_f\right) dT}{T^2}\, dT$$

o

$$A^\circ = -RT\ln K = \overline{Q}_0 + T\int_0^T \frac{\int_0^T \left(\sum C_1 - \sum C_f\right) dT}{T^2}\, dT. \tag{299}$$

Las fórmulas obtenidas son cómodas, porque el valor de las integrales se encuentra directamente con ayuda de las tablas que recibieron la denominación de tablas Mitin y contienen los valores:

$$\int_0^T C_p\,dT;\quad \int_0^T \frac{\int_0^T C_p\,dT}{T^2}\,dT;\quad T\int_0^T \frac{\int_0^T C_p\,dT}{T^2}\,dT \qquad (300)$$

para una serie de temperaturas de muchas sustancias. Los valores de estas integrales se determinan gráficamente con ayuda del planímetro o con el mismo método de ponderación de las áreas.

Si se conocen los valores de las capacidades caloríficas de la sustancia dada a diferentes temperaturas, entonces, trazando estos valores en el gráfico ($C_p$ es la ordenada, $T$ es la abscisa), obtenemos la curva que junto con el eje de abscisas y con la ordenada que responde a la temperatura necesaria $T$, limita el área correspondiente a la integral $\int C_p\,dT$ desde 0 hasta $T$ K. Así se encuentra la magnitud $\int_0^T C_p\,dT$. Puesto que la capacidad calorífica varía sobre todo notablemente en la zona de las temperaturas bajas, entonces la integral será determinada tanto más exactamente, cuanto más bajas sean las temperaturas, con las cuales se hicieron las determinaciones de las capacidades caloríficas. La trayectoria ulterior de la curva se determina por extrapolación según la ecuación de Debye (73) o según otras ecuaciones.

Procediendo exactamente igual, a saber: trazando en el gráfico los valores determinados de la integral $\int C_p\,dT$ desde 0 hasta $T$ K y dividiendo por $T^2$ como función de la temperatura y calculando las funciones obtenidas, encontramos la magnitud

$$\int_0^T \frac{\int_0^T C_p\,dT}{T^2}\,dT.$$

El empleo de las tablas Mitin que contienen los valores de las expresiones (300), facilitan el cálculo del equilibrio y en su tiempo se usaron ampliamente.

La introducción del concepto de temperatura característica permitió obtener para todas las sustancias una curva única de la capacidad calorífica, la cual es la función de la temperatura. Esto dio la posibilidad de construir tablas comunes para la determinación de las expresiones (300), así denominadas tablas de las funciones de Plank—Einstein y de Debye.

### *Aplicación del teorema del calor (el tercer principio de la termodinámica) a las reacciones gaseosas*

De acuerdo con el teorema del calor de Nernst la constante de integración indeterminada en la ecuación que determina la afinidad entre las sustancias líquidas o sólidas, es igual a cero.

Esta constante de integración para los sistemas gaseosos puede no ser nula. *Sin embargo,* Nernst *mostró que con ayuda de un procedimiento* especial*, basándose en el teorema del calor se puede obtener la ecuación para el cálculo de las reacciones gaseosas. El obtuvo la ecuación:

$$\log K_p = \frac{\overline{Q}_p}{4{,}573T} + T\int_0^T \frac{(\sum c_1 - \sum c_t)}{RT}\, dT + \Delta i, \qquad (301)$$

donde $\overline{Q}_p$ es el efecto térmico de la reacción en la fase sólida a $T = 0$ K;

$(\sum c_l - \sum c_t)$ es la suma algebraica de las capacidades caloríficas de las sustancias sólidas que toman parte en la reacción; $\Delta i$ *se denomina constante de integración de la* ecuación del equilibrio en fase gaseosa y es igual a la suma algebraica de las constantes de integración en las ecuaciones de la presión de vapor (181) o así denominadas constantes químicas verdaderas de los participantes gaseosos de la reacción.

Las constantes químicas verdaderas no dependen del estado físico de las sustancias y de su modificación cristalina; éstas se determinan experimental o teóricamente y se dan en tablas especiales.

Debido a la ausencia de los datos completos de la dependencia *de las capacidades caloríficas de las sustancias en función de la temperatura*, el cálculo por las fórmulas exactas no es racional especialmente a temperaturas bajas y muy altas. Por eso, también con el fin de simplificar el cálculo, Nernst propuso la ecuación aproximada

$$\log K_p = -\frac{\overline{Q}_p}{4{,}573T} + 1{,}75\Delta\nu \log T + \Delta i', \qquad (302)$$

donde $\overline{Q}_p$ es el efecto térmico de la reacción a la temperatura ambiente;
$\Delta\nu$ es la variación del número de moléculas en la reacción dada;
$\Delta i$ es la suma algebraica de las constantes químicas (empíricas) convencionales de los participantes gaseosos de la reacción.

Los valores de las constantes químicas convencionales se determinan *por el método de selección o por fórmulas empíricas y no resulta* igual para las diferentes sustancias. Además, $i'$ puede diferenciarse considerablemente en magnitud de $i$, y también puede tener

---

*) Realizando un ciclo que consta de la condensación reversible de las *sustancias iniciales, de la reacción entre ellas en la fase condensada y de la siguiente* sublimación reversible.

diferente signo. Las tablas especiales contienen el valor de $i'$. No existiendo valores de las constantes químicas convencionales, se pueden tomar para los gases monoatómicos valores iguales a 1,5, y para los demás gases, iguales a 3.

## § 28. Postulado de Planck

Ya que

$$\frac{dA_V}{dT} = -\frac{d\Delta F}{dT} \quad \text{o} \quad \frac{dA_p}{dT} = -\frac{d\Delta G}{dT}$$

y

$$\frac{d\Delta F}{dT} = -\Delta S \quad \text{o} \quad \frac{d\Delta G}{dT} = -\Delta S,$$

según (203) y (210), entonces la correlación (289) significa que todas las reacciones, que transcurren en los sistemas condensados, cerca del cero absoluto no se acompañan con variación de la entropía. Planck amplió esta conclusión, extendiéndola a la entropía de las sustancias reaccionantes, y promovió el postulado siguiente:

$$\lim_{T \to 0} S = 0 \text{ ó } S_{0\,K} = 0. \qquad (303)$$

La confirmación evidente de la validez del postulado de Planck la encontramos en la interpretación estadística de la entropía como característica de la probabilidad termodinámica de estado (163). La magnitud de la probabilidad termodinámica disminuye bruscamente con el enfriamiento gradual, y a $T = 0$, ésta alcanza el valor mínimo, es decir, la unidad. Pues, el macroestado en cuestión, es decir, el estado del cristal perfecto a cero absoluto, puede realizarse con un solo microestado, y ya que $\Omega = 1$, entonces

$$S = k \ln \Omega = k \ln 1 = 0.$$

Por consiguiente, a cero absoluto la entropia de un cristal correctamente formado de cualquier elemento o un compuesto en estado puro es igual a cero, y en cualquier otro estado de la sustancia su entropía es más de cero.

El desarrollo lógico del postulado de Planck conduce a importantes corolarios, los cuales representan el contenido del tercer principio de la termodinámica. Se debe señalar, sin embargo, que, a pesar de gran valor del tercer principio de la termodinámica, éste, en cuanto a su comunidad, cede a los principios primero y segundo de la termodinámica. A diferencia de éstos el tercer principio no conduce a la determinación de algunas magnitudes fundamentales, semejantes a la energía interna o a la entropía, y sólo limita los valores de una de éstas. En virtud de estas causas, frecuentemente se denomina el tercer principio de la termodinámica ley del calor, acentuando así su diferencia de los principios primero y segundo de la termodinámica.

Del postulado se deduce que la serie de propiedades de los sistemas condensados, $G$, $H$, $F$, $U$, $C_p$, $C_V$ y otras, no dependen de la temperatura cerca del cero absoluto. Pues, aún no alcanzando $T = 0$, el sistema llega a un estado tal que el logro del cero absoluto se hace por principio imposible. Así, en correspondencia con el postulado de Planck:

$$\lim_{T \to 0} C_p = \lim_{T \to 0} C_V = 0 \tag{304}$$

y la capacidad calorífica, al aproximarse suficientemente al cero absoluto (pero aún antes de $T = 0$), se hace infinitesimal, por eso sustrayendo el calor no se puede alcanzar las temperaturas de 0 K.

La existencia de la temperatura extremadamente baja fue predecida ya por M. V. Lomonósov. El señaló la existencia «...del mayor y del último grado de frío de las partículas que están en reposo absoluto...».

Formulando el principio de inaccesibilidad del cero absoluto, frecuentemente se parte, como en la formulación de los primero y segundo principios de la termodinámica, de la imposibilidad del motor perpetuo (perpetuum mobile) de tercera especie: es imposible construir una máquina que trabaje a cuenta del enfriamiento del cuerpo hasta cero absoluto.

De aquí se deduce que el rendimiento de la máquina térmica no puede ser igual a la unidad, ya que esto exigiría que la temperatura del refrigerador se igualara a cero absoluto, es decir, $T_2 = 0$ en la ecuación (127).

Con ayuda de la desmagnetización adiabática de las sustancias paramagnéticas fue realizado el enfriamiento hasta 0,0034 K (1948).

## § 29. Cálculo de los valores absolutos de la entropía

Ya hemos examinado el cálculo del cambio de entropía, el que acompaña diferentes procesos. Fueron obtenidas las ecuaciones (147), (152) y (158) a (162) que permiten realizar dichos cálculos por medio de la variación de diferentes parámetros del sistema. Ahora tendremos que conocernos con el cálculo del valor absoluto de la entropía, en vista de que, de acuerdo con el postulado de Planck, la necesidad de la elección del principio convencional del cálculo de esta función ahora no es necesaria.

La determinación del valor absoluto de la entropía de las diferentes sustancias a unas u otras temperaturas, es posible, si se conocen las capacidades caloríficas de estas sustancias a todas las temperaturas, desde cero absoluto hasta la temperatura que nos interesa, así como los efectos térmicos y las temperaturas de todas las transiciones de fase, si éstas tienen lugar en este intervalo de temperatura. En efecto, supongamos que la sustancia a investigar se encuentra, a la temperatura $T$ que nos interesa, en estado cristalino y en la misma modificación que se da a cero absoluto. Entonces su entropía a la

temperatura $T$ se determina por medio de la igualdad (148):

$$S_T = \int_0^T \frac{C_p}{T}\, dT.$$

Mas, si en el intervalo de temperaturas desde 0 K hasta $T$ la sustancia a la temperatura $T_{\alpha\to\beta}$ pasa desde una modificación cristalina a otra, entonces se debe tener en consideración un aumento de la entropía durante esta transición que, según la ecuación (159), para el caso en cuestión es

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{\alpha\to\beta}}{T_{\alpha\to\beta}},$$

donde $\Delta H_{\alpha\to\beta}$ es el efecto térmico del proceso.

Por consiguiente, en este caso

$$S_T = \int_0^{T_{\alpha\to\beta}} \frac{C_p^{\alpha}}{T}\, dT + \frac{\Delta H_{\alpha\to\beta}}{T_{\alpha\to\beta}} + \int_{T_{\alpha\to\beta}}^{T} \frac{C_p^{\beta}}{T}\, dT,$$

donde $C_p^{\alpha}$ es la capacidad calorífica de la modificación de baja temperatura;

$C_p^{\beta}$ es la capacidad calorífica de la modificación de alta temperatura.

Si la sustancia se encuentra en estado líquido a la temperatura que nos interesa, entonces

$$S_T = \int_0^{T_{\alpha\to\beta}} \frac{C_p^{\alpha}}{T}\, dT + \frac{\Delta H_{\alpha\to\beta}}{T_{\alpha\to\beta}} + \int_{T_{\alpha\to\beta}}^{T_{\text{fus}}} \frac{C_p^{\beta}}{T}\, dT + \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{T_{\text{fus}}} + \int_{T_{\text{fus}}}^{T} \frac{C_p^{\text{liq}}}{T}\, dT,$$

donde $\Delta H_{\text{fus}}$ es el calor de fusión;

$T_{\text{fus}}$ es la temperatura de fusión:

$C_p^{\text{liq}}$ es la capacidad calorífica de la sustancia en estado líquido.

Finalmente, si la sustancia se encuentra en estado gaseoso y $Q_{\text{ev}}$ es el calor de su evaporación a la temperatura de ebullición $T_{\text{eb}}$, y $C_p^{\text{gas}}$ es la capacidad calorífica en el estado gaseoso, entonces

$$S_T = \int_0^{T_{\alpha\to\beta}} \frac{C_p^{\alpha}}{T}\, dT + \frac{\Delta H_{\alpha\to\beta}}{T_{\alpha\to\beta}} + \int_{T_{\alpha\to\beta}}^{T_{\text{fus}}} \frac{C_p^{\beta}}{T}\, dT + \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{T_{\text{fus}}} + \int_{T_{\text{fus}}}^{T_{\text{eb}}} \frac{C_p^{\text{liq}}}{T}\, dT + \frac{\Delta H_{\text{ev}}}{T_{\text{eb}}} + \int_{T_{\text{eb}}}^{T} \frac{C_p^{\text{gas}}}{T}\, dT. \quad (305)$$

De este modo, se puede determinar el valor absoluto de la entropía de las sustancias en diferentes estados a todas temperaturas. Si la sustancia tiene sólo una modificación cristalina, entonces los tres primeros términos de la ecuación (265) se sustituyen por la integral, correspondiente a la entropía de la sustancia sólida a la temperatura de su fusión. Por el contrario, en presencia de un gran número de modificaciones sólidas el número de términos de la ecuación se aumenta respectivamente.

Aunque el valor absoluto de la entropía se puede encontrar, para la dependencia de las capacidades caloríficas en función de la temperatura, también con ayuda de las ecuaciones teóricas, y además,

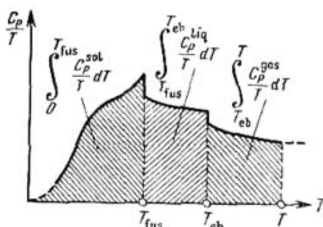


Fig. 32. Esquema del método gráfico para determinar el valor absoluto de la entropía por medio de la dependencia entre $C_p/T$ y $T$

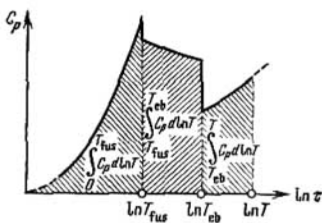


Fig. 33. Esquema del método gráfico para determinar el valor absoluto de la entropía por medio de la dependencia entre $C_p$ y $\ln T$

con las ecuaciones, obtenidas a base de los datos experimentales, con todo el más seguro es el método de cálculo gráfico; y el mismo es más cómodo.

Generalmente para este fin se construyen los gráficos con las coordenadas $C_p/T$ y $T$ o con las coordenadas $C_p$ y $\ln T$ (figs. 32 y 33). El área limitada por la curva, por el eje de abscisas y por la ordenada extrema a la temperatura que nos interesa ($T$ o $\ln T$), corresponde a la entropía a la temperatura dada menos las entropías de las transiciones de fase. Esta área resulta dividida en partes, cada una de las cuales responde a la magnitud de las integrales correspondientes de la ecuación (305).

La determinación del valor absoluto de la entropía se puede hacer también con otros métodos. Uno de ellos, por ejemplo, se basa en el empleo de datos espectrales y de datos sobre la estructura de las moléculas. En este caso no se utilizan completamente las suposiciones admitidas en la determinación termoquímica de la entropía. La concordancia total de los resultados obtenidos con estos dos métodos confirma la seguridad de ambos métodos y, en particular, la validez del postulado de Planck.

## § 30. Cálculos de los equilibrios con ayuda de tablas de magnitudes estándares (tipo)

Existen tres tipos de tablas de magnitudes estándares: 1) tablas de cambios de entalpía durante la formación de un mol en condiciones normales; 2) tablas de variaciones del potencial isobárico de formación de un mol de sustancia en condiciones normales; 3) tablas de las entropías calculadas en un mol de sustancia en condiciones normales.

Por condiciones normales se acostumbra considerar la temperatura de 25 °C (más exactamente 298,16 K) y la presión de 1 atm. Los cambios estándares de la entalpía, del potencial isobárico y de la entropía se acostumbra designar de la siguiente manera $\Delta H^0_{298}$, $\Delta G^0_{298}$ y $S^0_{298}$.

Recordando que $-\Delta H = \overline{Q}_p$, tendremos en cuenta que el primer tipo de tablas representa los calores de formación de las sustancias a $p = 1$ atm y $t = 25$ °C; el segundo tipo (con la condición de $-\Delta G = A_p$), da los trabajos máximos de formación de la sustancia a $p = 1$ atm, y el tercer tipo permite determinar el cambio de entropía de la reacción y caracteriza la magnitud de la energía ligada de ésta en las condiciones normales.

La comparación de las ecuaciones (213) y (210)

$$\Delta G = \Delta H + T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p,$$

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S$$

permite obtener la ecuación de Gibbs — Helmholtz en la siguiente forma:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \qquad (306)$$

De esta ecuación que liga $\Delta G$, la energía libre, $\Delta H$, la energía total y $T\Delta S$, la energía ligada a $p =$ const, se deduce que durante los cálculos se puede emplear sólo los dos tipos de tablas, y por medio de la ecuación (306) calcular los datos de las tablas del tercer tipo.

Todos los cálculos hechos por las tablas de magnitudes estándares se fundamentan en la aditividad de $\Delta G$, $\Delta H$ y $\Delta S$, por eso se reducen a una simple suma algebraica, análoga a los cálculos con arreglo de la ley de Hess. Así el cambio de entalpía $\Delta H$ de la reacción es igual a la suma algebraica de los cambios de entalpía durante la formación de las sustancias participantes de la reacción, además con signo positivo se toman los productos de las reacciones y con el negativo, las sustancias iniciales. Lo dicho atañe a $\Delta G$ y $\Delta S$ de la reacción. Se debe advertir que $\Delta H$ y $\Delta G$ de las sustancias simples son iguales a cero, por lo cual no se insertan en las tablas.

Las tablas de magnitudes estándares permiten determinar $\Delta G$, $\Delta H$ y $\Delta S$ de la reacción sólo en condiciones normales. Para la de-

terminación de estas magnitudes a toda temperatura se debe conocer su dependencia matemática en función de la temperatura.

Según la ecuación de Kirchhoff (111), tenemos:

$$\bar{Q}_T = \bar{Q}_0 + \int_0^T \left( \sum C_1 - \sum C_t \right) dT,$$

o

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_0} + \int_{T_0}^T \Delta C_p \, dT,$$

donde $\Delta C_p = \sum C_t - \sum C_1$.

Si $T_0 = 298$ K, y $p = 1$ atm, entonces

$$\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p \, dT. \qquad (307)$$

Según la ecuación (145), tenemos:

$$S_T = S_{T_0} + \int_0^T \frac{C_p}{T} \, dT$$

o, si $T_0 = 298$ K y $p = 1$ atm, entonces

$$S^\circ_T = S^\circ_{298} + \int_{298}^T \frac{C_p}{T} \, dT. \qquad (308)$$

De aquí para el cambio de entropía obtenemos:

$$S^\circ_T = \Delta S^\circ_{298} + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} \, dT. \qquad (309)$$

Si la ecuación (307) ó (309) se sustituye en la ecuación

$$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_T - T \Delta S^\circ_T,$$

entonces obtenemos:

$$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p \, dT - T \Delta S^\circ_{298} - \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} \, dT,$$

o

$$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} - T \Delta S^\circ_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p \, dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} \, dT. \qquad (310)$$

Las capacidades caloríficas que se encuentran bajo el signo de la integral, también dependen de la temperatura, y esto se debe tener en cuenta durante el empleo de la ecuación (310) para los cálculos.

Según las ecuaciones de la afinidad normal (276) y (277):

$$\Delta A_p^\circ = -\Delta G_T^\circ = RT \ln K_p;$$

por consiguiente, a cualquier temperatura $T$

$$\ln K_p = \frac{\Delta G_T^\circ}{RT}.$$

Para fines prácticos es cómodo emplear la ecuación, en la cual el logaritmo natural se transforma en decimal, y la constante universal de los gases se expresa en calorías. Entonces

$$\log K_p = \frac{\Delta G_T^\circ}{4{,}573T}. \qquad (311)$$

De este modo, al obtener el valor de $\Delta G^\circ$ (magnitud de la afinidad normal a la temperatura $T$), encontramos fácilmente el valor de la constante de equilibrio a la temperatura dada por la ecuación (311).

Análogamente para las reacciones que transcurren a $V$ = const, obtenemos

$$\log K_C = \frac{\Delta F_T^\circ}{4{,}573T}. \qquad (312)$$

Sin embargo, para determinar $\Delta F_T^\circ$ se requiere conocer la dependencia de las capacidades caloríficas de las sustancias reaccionantes en función de la temperatura siendo $V$ = const. La teoría de los procesos metalúrgicos se basa en el empleo de estos cálculos para los procesos de obtención de metales a partir de los minerales. Los resultados de estos cálculos contribuyeron al desarrollo de métodos novísimos de elaboración química y metalúrgica.

La tabla 2 citada más adelante está compuesta a base de los valores universalmente admitidos de las magnitudes estándares. Las tablas completas se citan en los prontuarios de la termoquímica y química física y en los resúmenes y frecuentemente contienen los datos sólo de dos funciones termodinámicas: $\Delta H_{298}^\circ S_{298}^\circ$. Es fácil calcular la tercera magnitud por medio de la fórmula $\Delta G_{298}^\circ = \Delta H_{298}^\circ - 298\Delta S_{298}^\circ$.

Determinación experimental de las funciones termodinámicas $\Delta H_T^\circ$ y $\Delta S_T^\circ$ a altas temperaturas, es bastante complicada, y a la temperatura mayor que 1000 K es un problema irrealizable en la actualidad. No obstante, para los gases se tienen métodos suficientemente seguros de cálculo estadístico de las funciones termodinámicas $C_p^\circ$, $S_T^\circ$, $H_T^\circ$ y $C_T^\circ$ para el intervalo de temperaturas desde 298 K hasta varios miles de grados. Aquí se emplean los siguientes parámetros moleculares: momentos de inercia, frecuencias características de vibración de las moléculas y otros que se determinan a su vez por los métodos espectroscópicos. Para estos métodos es característico hacer las mediciones experimentales y después los cálculos sólo para los intervalos de temperaturas. Sin em-

*Tabla 2.* **Funciones termodinámicas estándares**

| Sustancia y estado | $-\Delta H^\circ_{298}$, kcal/mol | $-\Delta G^\circ_{298}$, kcal/mol | $S^\circ_{298}$, cal/(mol·°C) |
|---|---|---|---|
| | *Elementos y sustancias simples* | | |
| $H_2$ (gas) | 0 | 0 | 31,2 |
| H (gas) | −51,8 | −48,3 | 27,41 |
| $O_2$ (gas) | 0 | 0 | 49,00 |
| $O_3$ (gas) | −33,93 | −38,85 | 57,0 |
| C, grafito (sól.) | 0 | 0 | 1,39 |
| C, diamante (sól.) | −0,450 | −0,220 | 0,59 |
| $N_2$ (gas) | 0 | 0 | 45,77 |
| $Cl_2$ (gas) | 0 | 0 | 53,24 |
| Cl (gas) | −28,43 | −25,04 | 38,02 |
| $Br_2$ (líq.) | 0 | 0 | 36,7 |
| I, cristal (sól) | 0 | 0 | 27,9 |
| $I_2$ (gas) | −15,12 | −4,64 | 62,29 |
| S, rómb. (sól.) | 0 | 0 | 7,62 |
| $S_2$ (gas) | −29,64 | −18,28 | 53,64 |
| Li (sól.) | 0 | 0 | 6,7 |
| Na (sól.) | 0 | 0 | 12,31 |
| K (sól.) | 0 | 0 | 15,2 |
| Mg (sól.) | 0 | 0 | 7,77 |
| Ca (sól.) | 0 | 0 | 9,95 |
| Al (sól.) | 0 | 0 | 6,77 |
| Cu (sól.) | 0 | 0 | 7,97 |
| Zn (sól.) | 0 | 0 | 9,95 |
| Fe, α-forma (sól.) | 0 | 0 | 6,49 |
| Mn (sól) | 0 | 0 | 7,60 |
| Ag (sól.) | 0 | 0 | 10,2 |
| | *Compuestos inorgánicos* | | |
| $H_2O$ (gas) | +57,800 | +54,629 | 44,80 |
| $H_2O$ (líq.) | +68,318 | +56,661 | 16,71 |
| $H_2O_2$ (líq.) | +44,87 | +28,2 | 24,4 |
| OH (gas) | −5,98 | −4,85 | 43,91 |
| HCl (gas) | +22,03 | +22,000 | 44,60 |
| HBr (gas) | +8,31 | +12,50 | 47,43 |
| HI (gas) | −6,50 | −0,46 | 49,4 |
| HCN (gas) | −32,90 | −28,51 | 54,63 |
| $H_2S$ (gas) | +4,80 | +7,83 | 49,2 |
| $NH_3$ (gas) | +11,04 | +3,94 | 45,95 |
| $N_2O$ (gas) | −19,47 | −24,77 | 52,58 |
| NO (gas) | −21,53 | −20,10 | 52,2 |
| $NO_2$ (gas) | −7,96 | −12,28 | 57,5 |

| Sustancia y estado | $-\Delta H^\circ_{298}$, kcal/mol | $-\Delta G^\circ_{298}$, kcal/mol | $S^\circ_{298}$, cal/(mol·°C) |
|---|---|---|---|
| $N_2O_4$ (gas) | −2,24 | −23,44 | 72,7 |
| CO (gas) | +26,393 | +32,778 | 47,28 |
| $CO_2$ (gas) | +94,030 | +94,242 | 51,09 |
| $SO_2$ (gas) | +70,94 | +71,6 | 59,0 |
| $SO_3$ (gas) | +94,44 | +87,0 | 56,4 |
| $CS_2$ (gas) | −35,2 | −17,6 | 76,0 |
| $CCl_4$ (gas) | +25,6 | +16,5 | 74,2 |
| LiCl (sól.) | +97,6 | +91,6 | 14,2 |
| NaCl (sól.) | +98,3 | +71,8 | 17,1 |
| KCl (sól.) | +104,4 | +97,6 | 19,1 |
| NaBr (sól.) | +86,8 | +83,1 | 17,8 |
| KBr (sól.) | +94,1 | +90,5 | 21,0 |
| NaI (sól.) | +69,2 | +68,5 | 23,5 |
| KI (sól.) | +78,7 | +77,5 | 25,0 |
| LiOH (sól.) | +115,3 | +105,1 | 13,7 |
| NaOH (sól.) | +102,7 | +90,8 | 12,4 |
| KOH (sól.) | +102,6 | +93,0 | 23,0 |
| MgO (sól.) | +145,9 | +138,1 | 6,4 |
| CaO (sól.) | +151,7 | +141,7 | 9,0 |
| $Al_2O_3$ (sól.) | +393,3 | +371,4 | 12,4 |

bargo, lo anterior no produce unas dificultades de principio, ya que para el cálculo de los equilibrios químicos son indispensables no los valores absolutos de las funciones termodinámicas, sino sus variaciones debidas a las reacciones.

Todo lo dicho condujo, en último tiempo al empleo de las tablas de potenciales reducidos («potenciales fi») y a los cálculos con su ayuda. La ecuación

$$\Delta G^\circ_T = -RT \ln K_p$$

para este fin se transforma:

$$R \ln K_p = -\frac{\Delta G^\circ_T}{T} = -\frac{\Delta (G^\circ_T - H^\circ_0)}{T} - \frac{\Delta H^\circ_0}{T} = \Delta \Phi^*_T - \frac{H^\circ_0}{T}, \quad (313)$$

donde $\Delta H^\circ_0$ es el cambio de entalpía debido a la reacción química (efecto térmico) a 0 K. La magnitud

$$\Phi^*_T = -\frac{G^\circ_T - H^\circ_0}{T} \quad (314)$$

se denomina potencial reducido a la temperatura $T$ K. Se puede ver que

$$\Phi_T^* = S_T^\circ - \frac{H_T^\circ - H_0^\circ}{T}. \qquad (315)$$

Aquí es posible la determinación del valor absoluto de la entropía $S_T^\circ$ y del cambio de entalpía al aumentar la temperatura desde 0 K hasta $T$ K. Estos cálculos para las sustancias químicas se realizan preliminarmente por las fórmulas:

$$S_T^\circ = \int_0^T \frac{C_p^\circ}{T} dT + \sum_i \frac{\Delta H_i}{T_i} \qquad (316)$$

y

$$H_T^\circ - H_0^\circ = \int_0^T C_p^\circ \, dT + \sum \Delta H_i, \qquad (317)$$

después de lo cual los resultados se reducen a las tablas. Las magnitudes $\Delta H_i$ y $T_i$ en las fórmulas (316) y (317) son las entalpías (efectos térmicos) y temperaturas de transformaciones de fases (alotrópicas, polimorfas, de estado). Como el inicio del cálculo de las entalpías se emplea cierta temperatura; en este caso 0 K a 1 atm, pero pueden emplearse también otros puntos de la escala de temperatura (273,16 K a 1 atm ó 298,16 K a 1 atm). El estado de las sustancias químicas en estas condiciones se denomina estado tipo. El paso de un estado tipo a otro no es difícil. Por ejemplo, considerando el inicio del cálculo 0 y 298 K, obtenemos las funciones $\Phi^*$ y $\Phi^{**}$ respectivamente (a veces en lugar de éstas se emplean otras designaciones: $\Phi'$ y $\Phi''$). La función $\Phi_T^*$ se encuentra por métodos estadísticos a partir de los parámetros moleculares, y la función $\Phi_T^{**}$ se calcula por la fórmula

$$\Phi_T^{**} = \Phi_T^* + \frac{H_{298}^\circ - H_0^\circ}{T}. \qquad (318)$$

Es cómodo dividir los potenciales reducidos por $\Phi^*$ y $\Phi^{**}$, ya que ellos se determinan para los gases comparativamente simples y los cuerpos sólidos suficientemente estudiados con gran exactitud, y $\Delta H_{298}^\circ$, como regla, se determina a base de los datos calorimétricos, con frecuencia menos exactos. De este modo, cualquier determinación suficientemente exacta, puede ser empleada para los recuentos para determinar los valores más exactos de la constante de equilibrio por la fórmula

$$R \ln K_p = \Delta\Phi^{**} - \frac{\Delta H_{298}^\circ}{T}. \qquad (319)$$

En la tabla 3 se dan extractos de las tablas de potenciales reducidos para algunas sustancias químicas.

*Tabla 3.* **Tablas de funciones termodinámicas, calculadas para las temperaturas empleadas en la práctica**

| Sustancia y estado tipo | T, K | $C_p$, cal/mol | $H_T^\circ - H_0^\circ$, cal | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$, cal | $S_T^\circ$, cal/(mol·°C) | $\Phi^*$ cal/(mol·°C) | $\Phi^{**}$ cal/(mol·°C) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| S, (gas) | 273 | 5,684 | 1449 | —142 | 39,684 | 34,380 | 40,203 |
| $\Delta H_0^\circ = 53\,200$ | 298 | 5,658 | 1591 | 0 | 40,086 | 34,750 | 40,086 |
| $\Delta H_{298}^\circ = 53\,740$ | 1200 | 5,093 | 6361 | 4770 | 47,547 | 42,247 | 43,572 |
| $\Delta G_{298}^\circ = 44\,060$ | 2000 | 5,085 | 10 417 | 8826 | 50,138 | 44,929 | 45,727 |
| $S_2$, (gas) | 273 | 7,600 | 1949 | —192 | 53,96 | 46,826 | 54,660 |
| $\Delta H_0^\circ = 29\,935$ | 298 | 7,760 | 2141 | 0 | 54,510 | 47,330 | 54,510 |
| $\Delta H_{298}^\circ = 29\,860$ | 1200 | 8,900 | 9888 | 7747 | 66,300 | 58,060 | 59,840 |
| $\Delta G_{298}^\circ = 18\,430$ | 1500 | 8,960 | 12 570 | 10 429 | 68,300 | 59,920 | 61,350 |

*Observación.* Los valores de $\Delta H$ y $\Delta G$ se dan en cal/mol.

Conociendo los valores tabulados del potencial reducido $\Phi_T^*$ de todas las sustancias que participan en la reacción, se puede determinar la variación del potencial reducido $\Delta\Phi_T^*$ debida a la reacción y, después, por la fórmula (313) ó (319) calcular la constante de equilibrio de la reacción.

## PROBLEMAS

*Problema 1.* Se pide encontrar la variación de potencial isobárico tipo para la reacción $4HCl + O_2 = 2H_2O + 2Cl_2$, si se sabe que para el vapor de agua — $\Delta G_{298} = 54629$ cal/mol, y para el cloruro de hidrógeno — $\Delta G_{298} = 22\,000$ cal/mol.

**Solución.** Hacemos el cálculo de la siguiente manera:

$$\Delta G_{298 \text{ (de la reacción)}}^\circ = 2\Delta G_{298}^\circ (H_2O) - 4\Delta G_{298}^\circ (HCl) =$$

$$= 2\cdot(-54\,629) - 4\,(-22\,000) = -21\,258 \text{ cal.}$$

*Problema 2.* Es necesario determinar la variación de potencial isobárico de la reacción de formación del metano a partir de las sustancias simples en condiciones normales, así como la constante de equilibrio $K_p$ a la temperatura de 250° C, si se conocen los siguientes datos: $\Delta H_{298}^\circ = -19\,200$ cal/mol para el metano; $S_{298}^\circ = 1,39$ cal/(átomo-g·°C) para el grafito; $S_{298}^\circ = 31,2$ cal/(mol·°C) para el hidrógeno; $S_{298}^\circ = 44,5$ cal/(mol·°C) para el metano.

**Solución.** Primero determinamos la variación de potencial isobárico para la reacción $2H_2 + C = CH_4$ en condiciones normales:

$$\Delta G_{298}^\circ = \Delta H_{298}^\circ (CH_4) - 298\,[S_{298}^\circ (CH_4) - S_{298}^\circ (C) - 2S_{298}^\circ (H_2)] =$$

$$= -19\,200 - 298\,(44,5 - 1,39 - 2\cdot 31,2) = -13\,452 \text{ cal/mol;}$$

luego, encontramos el valor de la constante de equilibrio $K_p$

$$\log K_p = \frac{\Delta G_T^\circ}{4,573T} = -\frac{13\,452}{4,573 \cdot 298} = \overline{10},13;$$

$$K_p = \frac{p_{H_2}^2}{p_{CH_4}} = 1,349 \cdot 10^{-10}.$$

*Problema 3*. Se requiere encontrar para la reacción $HCl + 1/4O_2 = 1/2Cl_2 + 1/2H_2O$ el valor de la variación de potencial isobárico en condiciones normales y la constante de equilibrio $K_p$ para una temperatura de 25° C, si se sabe que $\Delta H_{298}^\circ = 22\,030$ cal/mol y $S_{298}^\circ = 44,6$ cal/(mol·°C) para el cloruro de hidrógeno; $\Delta H_{298}^\circ = -57\,800$ cal/mol y $S_{298}^\circ = 44,80$ cal/(mol·°C) para los vapores de agua; $S_{298}^\circ = 53,24$ cal/(átomo-g·°C) para el cloro; $S_{298}^\circ = 49,00$ cal/(átomo-g·°C) para el oxígeno.

**Solución.** Realizamos los cálculos análogamente a los del problema anterior:

$$\Delta G_{298(\text{de la reacción})}^\circ = \left[\frac{1}{2}\Delta H_{298}^\circ (H_2O) - \Delta H_{298}^\circ (HCl)\right] -$$

$$-298\left[\frac{1}{2}S_{298}^\circ (Cl_2) + \frac{1}{2}S_{298}^\circ (H_2O) - S_{298}^\circ (HCl) - \frac{1}{4}S_{298}^\circ (O_2)\right] =$$

$$= \left(-\frac{1}{2}\cdot 57\,800 + 22\,030\right) -$$

$$-298\left(\frac{1}{2}\cdot 53,24 + \frac{1}{2}\cdot 44,8 - 44,6 - \frac{1}{4}\cdot 49,0\right) = -4537 \text{ cal},$$

$$\log K_p = \frac{\Delta G_T^\circ}{4,573T} = -\frac{4537}{4,573 \cdot 298} = \bar{4},555,$$

$$K_p = \frac{p_{HCl}\, p_{O_2}^{1/4}}{p_{Cl_2}^{1/2}\, p_{H_2O}^{1/2}} = 3,6 \cdot 10^{-4}.$$

*Problema 4*. Se pide determinar la composición de la mezcla en equilibrio, obtenida de iguales volúmenes de agua y de monóxido de carbono a una temperatura de 600 K a base de los siguientes datos: $\Delta H_{298}^\circ = -94\,030$ cal/mol y $S_{298}^\circ = 51,09$ cal/(mol·°C) para el dióxido de carbono; $\Delta H_{298}^\circ = -26\,393$ cal/mol y $S_{298}^\circ = 47,28$ cal/(mol·°C) para el óxido de carbono; $\Delta H_{298}^\circ = -57\,800$ cal/mol y $S_{298}^\circ = 44,80$ cal/(mol·°C) para los vapores de agua; $S_{298}^\circ = 31,20$ cal/(mol·°C), $\Delta C_p = 1,72$ cal/(mol·°C) para el hidrógeno.

**Solución.** Según la ecuación (270), obtenemos:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^{T} \Delta C_p\, dT - T\int_{298}^{t} \frac{\Delta C_p}{T}\, dT$$

y para la reacción $H_2O + CO = H_2 + CO_2$ tenemos:

$$\Delta G_T^\circ = [\Delta H_{298}^\circ (CO_2) - \Delta H_{298}^\circ (CO) - \Delta H_{298}^\circ (H_2O)] -$$

$$-T\,[S_{298}^\circ (CO_2) + S_{298}^\circ (H_2) - S_{298}^\circ (H_2O) - S_{298}^\circ (CO)] - \Delta C_p T\left(\ln\frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1\right) =$$

$$= (94\,030 + 26\,393 + 57\,800) - 600\,(51,09 + 31,20 - 47,28 - 44,80) -$$

$$-1,72 \cdot 600\left(2,303\log\frac{600}{298} + \frac{298}{600} - 1\right) = -4002 \text{ cal/mol}.$$

De aquí:

$$\log K_p = \frac{\Delta G_T^\circ}{4{,}573T} \approx -\frac{4002}{4{,}573 \cdot 600} = \bar{2}{,}5320;$$

$$K_p = 3{,}404 \cdot 10^{-2}.$$

Luego, al designar el contenido de $CO_2$ y de $H_2$ por medio de $x$, tendremos $(50-x)$ y $(50-x)$ para el $H_2O$ y el $CO$. Entonces $\frac{(50-x)^2}{x^2} = 3{,}404 \cdot 10^{-2}$ y $x = 42{,}23\%$. Por consiguiente, la mezcla en equilibrio contendrá, en %: 42,33 de $CO_2$, 42,23 de $H_2$, 7,77 de $CO$ y 7,77 de $H_2O$.

*Problema 5.* Se pide encontrar el grado de disociación $\alpha$ para la reacción $S_2 = 2S$ cuando $P = 0{,}001$ atm y $T = 1\,200$ K.

**Solución.** En la tabla 3 encontramos los valores de $\Phi^*$ para $S_2$ y $S$ a 1200 K, iguales a 58,060 y 42,247 cal/mol·°C), respectivamente. De aquí:

$$\Delta\Phi^* = 2 \cdot 42{,}247 - 58{,}06 = 26{,}43 \text{ cal/(mol·°C)}.$$

El calor de reacción del $S_2 = 2S$ a 0 K es igual a la diferencia de los calores de formación del $S_2$ y del $2S$ del azufre rómbico (véase la tabla 3):

$$\Delta H_0^\circ = 2 \cdot 53\,200 - 29\,935 = 76\,465 \text{ cal/mol.}$$

De acuerdo con la ecuación (313) obtenemos:

$$4{,}573 \log K_p = \Delta\Phi_T^* - \frac{\Delta H_0^\circ}{T} = 26{,}43 - \frac{76\,465}{1200} = -37{,}29;$$

$$\log K_p = -8{,}002.$$

Luego:

$$\log K_p = \log \frac{p\alpha^2}{1-\alpha^2} = \log \frac{0{,}001\alpha^2}{1-\alpha^2} = \bar{9}{,}998,$$

de donde:

$$K_p = 9{,}95 \cdot 10^{-9} \quad \text{y} \quad \alpha = 0{,}0031.$$

*Problema 6.* Se requiere calcular el equilibrio de la reacción



$$ZnS + CO = COS + Zn$$

a 1000° C, si los valores de las funciones $\Phi^*$ para esta temperatura son conocidos, en cal/mol: 22,97 para el ZnS; 52,252 para el CO; 63,32 para el COS y 16,69 para el Zn. Todos los componentes de la reacción se encuentran a 1000° C en estado gaseoso, excepto el compuesto ZnS. Los calores de formación tipo son iguales, en cal/mol: —48500 para el ZnS; — 26 416 para el CO y 32 800 para el COS. *El calor de sublimación tipo del zinc es — 31 190 cal/(átomo-g).*

**Solución.** Primero encontramos

$$\Delta\Phi_{1200\,°C}^* = 63{,}32 + 16{,}69 - 22{,}97 - 52{,}252 = +4{,}793 \text{ cal/mol};$$

después

$$\Delta H_{298}^\circ = -48\,500 - 26\,416 + 31\,190 + 32\,800 = -73\,306 \text{ cal/mol.}$$

Luego, por la ecuación (319) obtenemos:

$$4{,}573 \log K_p = \Delta\Phi_T^* - \frac{\Delta H_{298}^\circ}{T} = 4{,}793 - \frac{73\,306}{1273} = -52{,}79;$$

$$\log K_p = \log \frac{p_{Zn} p_{COS}}{p_{CO}} = -11{,}53$$

y

$$K_p = 2{,}95 \cdot 10^{-12} \text{ atm.}$$

## Capítulo VI

# METODOS DE CALCULOS TERMODINAMICOS APROXIMADOS

Los métodos termodinámicos y termoquímicos de investigación han dado a los teóricos y prácticos un arma potente de previsión científica, en vista de que con su ayuda es posible la realización del análisis teórico de los más diferentes procesos físico-químicos sin una realización experimental.

Los métodos termodinámicos del cálculo de los equilibrios químicos en la actualidad se usan ampliamente en el trabajo de los científicos, tecnólogos-proyectistas, trabajadores de los laboratorios industriales, especialistas en la química, física, metalurgia, termotecnia, energética y en muchas otras ramas. Al mismo tiempo debido a la enorme desproporción entre el número de sustancias conocidas y el de las sustancias examinadas, los trabajadores de las categorías indicadas constantemente experimentan dificultades, ligadas con la complejidad y sobre todo con la duración y con el trabajo agotador de la realización de los semejantes cálculos. Además, los datos acerca de las magnitudes termoquímicas publicados, son muy incompletos, algunos de éstos, en general, no se pueden considerar suficientemente seguros y su empleo exige de comprobación preliminar.

Por eso es muy importante aprender valorar con exactitud suficiente las magnitudes desconocidas y las que faltan, así como saber usar los métodos del cálculo aproximativos, es decir, simplificados y comparativos. Dicho problema no es muy difícil. Sin embargo, este trabajo exige de cierta experiencia y la habilidad de elegir el método de cálculo en cada caso y elaborar nuevos métodos, si es necesario.

## § 31. Capacidades caloríficas

En las diferentes ramas de la metalurgia el conocer las capacidades caloríficas a la temperatura ambiente y su dependencia de la temperatura es muy importante, ya que la mayoría de los cálculos incluyen en calidad de eslabón principal la determinación más o menos exacta de la capacidad calorífica. Pero la determinación experimental de las capacidades caloríficas es un asunto tan engorroso que es imposible realizar la investigación completa de todas las sustancias y en un amplio intervalo de temperaturas.

Para la valoración de las capacidades caloríficas de los gases se puede guiar por los siguientes datos.

Los gases monoatómicos, con los cuales tienen que ver muchos vapores de metales, tienen capacidad calorífica constante $C_V \approx \approx 3$ cal/(átomo-g. °C) o $C_p \approx 5$ cal/(átomo-g·°C). Generalmente los gases diatómicos tienen a la temperatura ambiente un valor

de la capacidad calorífica igual a $C_p = 7$ cal/(mol·°C). El valor máximo posible de la capacidad calorífica es $C_p = 9$ cal/(mol·°C) se logra a altas temperaturas, aunque para algunos gases, por ejemplo, para el cloro y el bromo, $C_p > 7$ cal/(mol·°C) incluso a la temperatura ambiente. El aumento de la capacidad calorífica desde 7 hasta 9 cal/(mol·°C) tiene lugar continuamente y para las moléculas más ligeras (hasta $M = 40$); la ecuación

$$C_p = 6,7 + 1,0 \cdot 10^{-3} T$$

da los valores de las capacidades caloríficas en el intervalo de temperaturas desde 300 hasta 2300 K. La capacidad calorífica $C_p = 9$ cal/(mol·°C) para las sustancias que tienen $M > 100$ en el intervalo de temperatura indicado, se puede considerar una magnitud constante. Estas leyes no se cumplen para los compuestos de hidrógeno.

El valor medio aproximado de la capacidad calorífica de los gases poliatómicos se puede obtener, agregando a seis (o a cinco para las moléculas lineales) el número cuádruple de enlaces interatómicos en la molécula, independientemente si son simples o múltiples. De este modo, para el $Al_2O_3$ en estado gaseoso $C_p = 6+4 \cdot 4 = 22$ cal/(mol·°C). Para el $CO_2$ tenemos $C_p = 5 + 4 \cdot 2 = 13$ cal/(mol·°C). Se advirtió que con mayor frecuencia $C_p < 13$ cal/(mol·°C) para las moléculas ligeras y $C_p > 13$ para las pesadas.

Las capacidades caloríficas de los líquidos no se diferencian mucho de las capacidades caloríficas de las mismas sustancias en estado sólido. La capacidad calorífica en estado líquido se encuentra para muchas sustancias inorgánicas en los límites de 7 a 8 cal/(mol× ×°C). Si no hay datos experimentales, entonces se considera que $C_p = 7,25$ cal/(mol·°C), o se admite que capacidades caloríficas atómicas de los elementos que constituyen el líquido examinado son aditivas. Sobre la dependencia de la capacidad calorífica en función de la temperatura de las sustancias en estado líquido se sabe muy poco (se acostumbra considerarla una magnitud constante).

La capacidad calorífica a presión constante de las sustancias simples sólidas se encuentra en los límites de 6,2 a 6,4 cal/(átomo-g× ×°C) a la temperatura ambiente (regla de Dulong y Petit). Esta magnitud crece con el aumento de temperatura y a la temperatura de la primera transformación de fase (fusión en ausencia de alotropía) es aproximadamente igual para todos los elementos y constituye de 7,00 a 7,25 cal/(átomo-g·°C). Para obtener las capacidades caloríficas de los compuestos los valores indicados deben ser multiplicados por el número de átomos en la molécula (regla de Neiman — Kopp). Si en el primero y segundo miembro de la ecuación de la reacción química el número de átomos es igual, entonces el valor de $\Delta C_p$ para la mayoría de las reacciones se puede considerar nulo.

Se conocen las capacidades caloríficas de casi todos los elementos, por lo menos, para las temperaturas ambientes. También son

*Tabla 4.* **Coeficientes en las ecuaciones de las capacidades caloríficas** (ejemplo)

| Sustancia | α | β·10³ | γ·10⁶ | −γ₁·10⁻⁵ | Exactitud, ± % | Intervalo de temperatura, K |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | cal/(mol·°C) | | | | | |
| Ag (sól.) | 5,58 | 1,50 | — | — | 1 | 273—$T_{fus}$ |
| Ag (líq.) | 8,2 | — | — | — | 5 | $T_{fus}$—1273 |
| $AlF_3$ (sól.) | 18,58 | 5,60 | — | 1,79 | 3 | 298—$T_{fus}$ |
| $AlCl_3$ (gas) | 19,8 | — | — | 2,69 | 4 | 298—1800 |
| $Al_2O_3$ (sól.) | 24,60 | 6,00 | — | 7,00 | 2 | 298—1700 |
| Au (sól.) | 6,14 | −0,175 | 0,92 | — | 1,5 | 295—$T_{fus}$ |
| $BCl_3$ (líq.) | 17,59 | 1,80 | — | 2,82 | 2 | 298—1000 |
| C, grafito (sól.) | 9,06 | −0,13 | — | $(-121T^{-1/2})$ | 2,5 | 298—1600 |
| C, diamante (sól.) | −1,97 | 13,33 | −6,29 | — | 2,5 | 298—1100 |
| $CCl_4$ (gas) | 22,68 | 3,27 | — | 3,26 | 1,5 | 273—773 |
| CO (gas) | 6,42 | 1,665 | −0,196 | — | 1,5 | 298—1500 |
| $CO_2$ (gas) | 6,21 | 10,40 | −3,545 | — | 2 | 298—1500 |
| $CaF_2$ (líq.) | 23,88 | — | — | — | 1 | 1691—1800 |
| $Cl_2$ (gas) | 8,76 | 0,27 | — | 0,65 | 1 | 298—2000 |
| $H_2$ (gas) | 6,838 | −0,55 | 0,7 | — | 0,4 | 273—1000 |
| HCl (gas) | 6,58 | 0,93 | — | — | 1,5 | 298—2000 |
| HBr (gas) | 6,76 | 0,91 | — | — | 2 | 298—200 |
| $H_2O$ (líq.) | 18,00 | — | — | — | 2,5 | 273—373 |
| $H_2O$ (gas) | 7,19 | 2,83 | −0,16 | — | 3,5 | 298—2500 |
| *I*, cristalino (sól.) | 41,58 | −191 | 321 | 2 | 2,5 | 273—$T_{fus}$ |
| KCl (sól.) | 10,93 | 3,76 | — | — | 2 | 273—1043 |
| NaCl (sól.) | 10,79 | 4,20 | — | — | 2 | 273—$T_{fus}$ |
| $N_2$ (gas) | 4,92 | 0,17 | 0,31 | — | 2 | 273—2000 |
| $NH_3$ (gas) | 7,12 | 6,20 | — | 0,40 | 2 | 273—1500 |
| S, romb. (sól.) | 3,58 | 6,24 | — | — | 2 | 273—369 |
| S, monocl. (sól.) | 3,56 | 6,95 | — | — | 2 | 273—392 |
| S (líq.) | 5,4 | 5,0 | — | — | 2 | $T_{fus}$—$T_{eb}$ |
| $S_2$ (gas) | 7,75 | 0,888 | — | — | 2,5 | 300—1500 |
| $SnCl_4$ (líq.) | 38,4 | — | — | — | 5 | 298—$T_{eb}$ |
| SnO (sól.) | 9,40 | 3,62 | — | — | 5 | 273—1273 |
| $SnO_2$ (sól.) | 17,87 | 1,93 | — | 4,65 | 2,5 | 298—$T_{eb}$ |
| $TiCl_4$ (gas) | 24,61 | 1,54 | — | 1,94 | 1,5 | 298—575 |
| $TiO_2$ rutilo (sól.) | 17,21 | 1,08 | — | 3,59 | 1 | 298—1300 |
| $TiO_2$ anatasa (sól.) | 17,14 | 0,98 | — | 3,50 | 1 | 298—1800 |
| TiN (sól.) | 11,91 | 0,94 | — | 2,96 | 1 | 298—1800 |
| TiC (sól.) | 11,83 | 0,80 | — | 2,58 | 1 | 298—1800 |
| Nb (sól.) | 6,72 | 0,925 | — | — | 2,5 | 273—1473 |
| V (sól.) | 5,57 | 0,97 | — | — | 5 | 273—$T_{fus}$ |
| W (sól.) | 5,65 | 0,866 | — | — | 2 | 273—2073 |
| Zn (sól.) | 5,25 | 2,70 | — | — | 1 | 273—$T_{fus}$ |

| Sustancia | α | β·10³ | γ·10⁶ | −γ₁·10⁻⁵ | Exactitud, ± % | Intervalo de temperatura, K |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | cal/(mol·°C) | | | | | |
| Zn (líq.) | — | 4,60 | — | 25,0 | 2,5 | $T_{fus}$—1100 |
| $ZnCl_2$ (sól.) | 15,9 | 8,00 | — | — | 5 | 273—$T_{fus}$ |
| ZnO (sól.) | 11,4 | 1,45 | — | 1,824 | 1 | 273—1573 |
| ZnS (sól.) | 12,81 | 0,95 | — | 1,946 | 5 | 273—1173 |
| $ZnSO_4$ (sól.) | 21,9 | 18,2 | — | — | 6 | 298—$T_{fus}$ |
| α—Zr (sól.) | 6,83 | 1,12 | — | 0,87 | 2 | 298—1135 |
| β—Zr (sól.) | 7,27 | — | — | — | 2 | 1135—1400 |
| α—$ZrO_2$ (sól.) | 16,64 | 1,80 | — | 3,36 | 2 | 298—1478 |
| ZrN (sól.) | 11,10 | 1,68 | — | 1,72 | 2 | 298—1700 |

conocidas para muchos compuestos. Por eso, en aquellos casos cuando, las capacidades caloríficas a altas temperaturas son desconocidas se puede calcularlas admitiendo el aumento lineal de la capacidad calorífica con la temperatura. Con ayuda de tal procedimiento se pueden obtener los valores que se diferencian poco de los verdaderos

*Ejemplo*. La capacidad calorífica del óxido de cadmio CdO a la temperatura de 25° C (298 K) es $C_p = 10{,}33$ cal/(mol·°C). La temperatura de fusión del CdO es igual a 1375° C (1648 K); para esta temperatura $C_p = 2\cdot 7{,}25 = 14{,}5$ cal/(mol·°C). Basándonos en los dos valores presentes de la capacidad calorífica obtenemos:

$$10{,}33 = \alpha + \beta\cdot 298,\quad 14{,}5 = \alpha + \beta\cdot 1648,$$

de donde $\alpha = 9{,}41$ y $\beta = 3{,}89\cdot 10^{-3}$, por eso

$$C_p = 9{,}41 + 3{,}89\cdot 10^{-3}\ T.$$

Existe también otro método simple de determinación de la dependencia de la capacidad calorífica del compuesto en función de la temperatura, si se conoce su valor a cualquier temperatura. En este caso se parte de la suposición que la parte de la capacidad calorífica que depende de la temperatura se suma aditivamente de las partes de las capacidades caloríficas de los elementos, componentes del compuesto dado que dependen de la temperatura. Sólo es importante que las ecuaciones de las capacidades caloríficas se refieran a estados físicos iguales.

*Ejemplo*. La capacidad calorífica del compuesto NiSi a la temperatura de 25° C (298 K) es igual a 17.38 cal/(mol·°C). Las capacidades caloríficas de los elementos, componentes de este compuesto son iguales a:

$$C_p = 5{,}90 + 2{,}05\cdot 10^{-3}T \text{ (para el Ni)},$$

$$C_p = 5{,}70 + 1{,}02\cdot 10^{-3}T - 1{,}06\cdot 10^{5}T^{-2} \text{ (para el Si)}.$$

Combinando estas ecuaciones, obtenemos para el NiSi

$$C_p = 17{,}5 + 5{,}12\cdot 10^{-3}\ T - 1{,}06\cdot 10^{5}\ T^{-2}.$$

En la tabla 4 se han citado los valores de los coeficientes de las capacidades caloríficas de una serie de sustancias. Las tablas completas se pueden encontrar en los prontuarios de la termoquímica, química-física y en los resúmenes. En la tabla 4 se citan los valores de los coeficientes $\alpha$, $\beta$, $\gamma$ y $\gamma_1$ de las ecuaciones:

$$C_p = \alpha + \beta T + \gamma T^2 \quad \text{o} \quad C_p = \alpha + \beta T + \gamma_1 T^{-2}.$$

## § 32. Calores y entropías de las transformaciones de fase

Los calores de diferentes transformaciones ejercen en una serie de casos una influencia aún más esencial en los resultados de los cálculos termoquímicos, que las variaciones de temperaturas de las capacidades caloríficas. Los métodos existentes de valoración de los calores de las transformaciones son bastante seguros.

Usando la regla de Pictet — Trouton, se puede determinar el calor de evaporación de la sustancia. Esta regla dice que la entalpía de evaporación dividida por la temperatura absoluta de evaporación, es aproximadamente igual para todas las sustancias:

$$\Delta S_{ev} = \frac{Q_{ev}}{T_{ev}} = 22 - 25 \ \text{cal/(mol} \cdot {}^{\circ}\text{C)}.$$

Esta regla no es válida sólo para las sustancias con la temperatura de ebullición baja, y cuando tiene lugar la asociación o la disociación de la molécula en estado gaseoso, lo que se observa raramente para las sustancias que presentan interés para los metalúrgicos.

La entropía de fusión de las sustancias no es una magnitud constante tal, como la de evaporación. Sin embargo, según la regla de Compton — Richrdson, la entropía de fusión es casi constante para la mayoría de los metales. Esta magnitud es aproximadamente igual a 2,2 cal/(átomo-g·°C) y sólo atañe a los metales auténticos que se caracterizan por las redes cristalinas: cúbicas centrada en las caras y centrada en el cuerpo y hexagonal compacta. La entropía de fusión tiene gran valor para otros tipos de redes (por ejemplo, del tipo diamante) o de sustancias con temperatura de fusión baja (por ejemplo, para el nitrógeno y el argón). La entropía de fusión es una función periódica del número de orden del elemento en el Sistema periódico de los elementos de D. I. Mendeléiev. Los elementos del subgrupo del flúor tienen las mayores entropías de fusión en cada período. Los metales alcalinos y alcalino-térreos tienen entre los metales las menores entropías de fusión. El litio en el subgrupo de los metales alcalinos tiene la mayor entropía de fusión. La entropía de fusión crece en el subgrupo de los metales alcalino-térreos desde el berilio hacia el calcio y después disminuye desde el calcio al bario. En el subgrupo del boro la entropía de fusión máxima corresponde también al elemento del cuarto período, el galio. En el subgrupo del carbono se observa disminución

de la entropía de fusión en la serie silicio, germanio, estaño, plomo. La entropía de fusión para los elementos del subgrupo del flúor crece un poco con el aumento del número de orden.

Para muchas aleaciones que tienen en estado sólido estructura caótica de la solución sólida, la entropía de fusión es aditiva y puede ser calculada a base de las entropías de fusión de los metales que entran en la composición de la aleación. Generalmente en este caso el valor de la entropía de fusión es de 2,2 cal/(átomo-g·°C). Para las aleaciones ordenadas se puede considerar un valor aproximado de 3,5 cal/(átomo-g·°C).

Es difícil predecir los valores de las entropías de fusión de los compuestos químicos. Estas se pueden valorar sólo aproximadamente comparando las entropías de fusión de los compuestos de un mismo tipo de estructura.

Los métodos de cálculo de valoración de los calores de fusión de los compuestos químicos se perfeccionan continuamente por insuficiencia extrema de los datos experimentales, sobre todo, para los compuestos químicamente activos, de fusión difícil y que se disocian durante la fusión.

La hipótesis sobre la independencia de la fusión de los elementos en el compuesto o la aditividad del calor de fusión del compuesto, como regla, no se confirman en los experimentos. Generalmente se fundamenta el cálculo en la hipótesis de la aditividad de las entropías de fusión del compuesto:

$$\Delta H_{A_mB_n} = \Delta S_{A_mB_n} T_{A_mB_n} \qquad (320)$$

y

$$\Delta S_{A_mB_n} = m\Delta S_A + n\Delta S_B, \qquad (321)$$

donde $\Delta S_A$ y $\Delta S_B$ son las entropías de fusión de los elementos $A$ y $B$, respectivamente;

$m$ y $n$ son los coeficientes estequiométricos en la fórmula química del compuesto $A_mB_n$.

En una serie de casos se toma en consideración el desordenamiento de la estructura durante la fusión:

$$\Delta S_{A_mB_n} = m\Delta S_A + n\Delta S_B + \psi, \qquad (322)$$

donde $\psi$ es la corrección, en que se toma en consideración el desordenamiento de la estructura durante la fusión.

El valor de $\psi$ se calcula por la fórmula

$$\psi = -kR(m+n)\left(\frac{m}{m+n}\ln\frac{m}{m+n} + \frac{n}{m+n}\ln\frac{n}{m+n}\right) =$$
$$= 4{,}573k(m+n)\left(\frac{m}{m+n}\log\frac{m}{m+n} + \frac{n}{m+n}\log\frac{n}{m+n}\right), \qquad (323)$$

donde $k$ es el coeficiente de corrección que toma en consideración el grado de desordenamiento de la estructura durante la fusión, y $R$ es la constante universal de los gases. Para los compuestos que

durante la fusión conservan íntegramente su estructura de orden cercano (por ejemplo, por el tipo «semiconductor — semiconductor»), tenemos $k \approx 0$. En el caso de la variación radical de la estructura de orden cercano (por ejemplo, durante la fusión por el tipo «semiconductor — metal») tenemos $k \approx 1$. En los casos observados realmente este coeficiente toma valores intermedios.

*Ejemplo.* Los compuestos inorgánicos InSb y AlSb se funden por el tipo «semiconductor—metal» con una disminución del volumen (tomamos $k = 1$); el compuesto $Bi_2Te_3$, por el tipo «semiconductor—semiconductor» con un aumento del volumen (tomamos $k = 0$).

*En la tabla 5 se comparan los datos obtenidos por los cálculos* y por los experimentos. Se puede ver que la licitud de los cálculos crece con el paso de la regla de aditividad de los calores de fusión a la regla de aditividad de las entropías de fusión. Además, la introducción de la corrección $\psi$ muestra claramente la aproximación de los resultados obtenidos por los cálculos a los empíricos.

*Tabla 5.* **Comparación de los resultados de la determinación experimental de los calores de fusión $\Delta H_{exp}$ con los obtenidos por cálculo** (según la regla de aditividad) $\Delta H_{ad}$

| Compuesto del tipo $A_mB_n$ | *Temperatura de fusión*, K | | | Entropía de fusión, cal/(átomo-g° C) | | Corrección | *Calor de fusión*, cal/mol | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $T_A$ | $T_B$ | $T_{A_mB_n}$ | $\Delta S_A$ | $\Delta S_B$ | $\psi$ | $\Delta H'_{ad}$ | $\Delta H_{ad}$ | $\Delta H$ | $\Delta H_{exp}$ |
| InSb | 430 | 904 | 798 | 1,80 | 5,25 | 2,76 | 5,53 | 5,60 | 7,90 | 9,00±±0,60 |
| AlSb | 933 | 904 | 1353 | 2,68 | 5,25 | 2,76 | 7,25 | 10,6 | 14,5 | 19,9±±3,3 |
| $Bi_2Te_3$ | 544 | 723 | 859 | 4,80 | 5,80 | 0 | 17,7 | 23,2 | 23,2 | 28,3±±0,70 |

En vista de que se han empleado en el cálculo las magnitudes de la entropía de fusión que se refieren a diferentes temperaturas, el siguiente perfeccionamiento del cálculo es posible mediante el *control de las dependencias de las entropías de fusión del compuesto* y de los elementos que la constituyen en función de la temperatura.

## § 33. Valores estándares de la entropía

Los valores estándares de la entropía de todos los elementos que presentan interés para los metalúrgicos, son más o menos conocidos. Es importante señalar que las entropías de las sustancias simples y de los iones de los elementos, revelan periodicidad en

dependencia del número de orden, siendo esto demostrado por V. A. Kiréiev y A. F. Kapustinski.

Los datos sobre las entropías de las aleaciones y de los compuestos intermétalicos en estado sólido son poco numerosos. Por eso para la valoración aproximativa de la entropía de las aleaciones ordenadas y de los compuestos se puede emplear la adición de las entropías de sus elementos constituyentes. Para las aleaciones desordenadas se realiza este mismo cálculo, pero en el resultado obtenido se introduce la corrección, cuyo mayor valor no supera a 1,4 cal/(átomo-g·°C).

El método de adición de las entropías no se puede usar para los compuestos inorgánicos. Para éstos fue propuesta una serie de fórmulas empíricas que permiten realizar los cálculos de los haluros, óxidos y sulfuros de metales.

La entropía de los silicatos es aproximadamente igual a la suma de las entropías de los óxidos constituyentes. Lo mismo se refiere también a otros óxidos binarios, por ejemplo, a las espinelas. Las regularidades más complicadas fueron establecidas para los carburos (Kubaschevski y Evans).

Las magnitudes de las entropías de las sustancias que se encuentran en estado gaseoso, se someten a las siguientes leyes. El valor medio de la entropía tipo para los gases monoatómicos con masa atómica superior a 45 es igual a 41 cal/(mol · °C); el valor de la entropía tipo para los gases con masas atómicas desde 4 hasta 45, es de 30 a 40 cal/(mol · °C). Los valores de las entropías tipo de los gases diatómicos que tienen masa molecular ($M$) comprendida entre 20 y 300, pueden ser encontrados por la ecuación empírica:

$$S^{\circ}_{298} = 52{,}7 + 0{,}043M - 240M^{-1}.$$

Las entropías tipo de muchos otros compuestos gaseosos se expresan por la ecuación:

$$S^{\circ}_{298} = 39{,}0 + 0{,}34M - 6{,}2 \cdot 10^{-4}\, M^{2}.$$

Las ecuaciones que han sido citadas permiten realizar los cálculos, cuya desviación media es de $\pm$ 2 cal/(mol · °C).

Las entropías tipo de las sustancias que se encuentran en estado líquido a la temperatura ambiente, pueden ser calculadas con éxito mediante la adición de la entropía de fusión a la entropía tipo de las sustancias en estado sólido o la sustracción de las entropías de evaporación de la entropía de la sustancia en estado gaseoso.

Fueron propuestas también fórmulas aproximadas para la valoración de las entropías tipo moleculares absolutas de los compuestos. Por ejemplo, para algunos compuestos da buenos resultados la fórmula:

$$S^{\circ}_{298} = 9{,}15\left(4{,}573 \log \frac{M}{T_{\text{fus}}} + \log \frac{M}{\rho}\right) + 8{,}2.$$

Aquí $M$ es la masa molecular del compuesto;

$T_{\text{fus}}$ es la temperatura de fusión del compuesto, K;

$\rho$ es la densidad del compuesto, g/cm³.

## § 34. Calores de formación

El valor de la constante de equilibrio se determina por el método termoquímico a través de los valores conocidos de los calores de formación de los compuestos y del cambio de entropía. Ya hemos examinado los métodos de valoración de la magnitud de la entropía, y, en lo que concierne a la valoración de la magnitud de los calores de formación, desgraciadamente, los métodos de estudio experimental de los calores de formación no son muy seguros y se tienen datos sólo para un número limitado de compuestos; por eso para su valoración es deseable emplear todos los métodos posibles en cada caso concreto.

La entalpía de las sustancias simples en estado tipo se toma igual a cero. Además, ya que los calores de formación de los compuestos varían poco con la temperatura, frecuentemente se hace la suposición de que estas magnitudes son constantes con todas las temperaturas, si no tiene lugar algún cambio del estado físico de las sustancias.

El problema a resolver se facilita considerablemente, si los elementos del compuesto forman varios compuestos. Entonces se puede hacer uso del cambio normal del calor de formación en el paso de un compuesto a otro. Así, por ejemplo, si se conoce el calor de formación de un compuesto, entonces el calor de formación del otro puede ser obtenido al suponer que éste es aditivo, considerando en este caso que el compuesto está constituido del compuesto con un calor de formación conocido y del elemento libre. Muy frecuentemente los valores obtenidos así resultan disminuidos. Sin embargo, falta mucho para emplear este procedimiento siempre.

*Ejemplo.* El sodio y el antimonio forman dos compuestos: $Na_3Sb$ y $NaSb$. Se sabe que el calor de formación del primer compuesto es igual a 47,2 kca/mol; entonces, según $Na_3Sb + 2Sb = 3NaSb + \Delta H^\circ_{298}$, obtenemos:

$$\Delta H^\circ_{298} = \frac{47,2}{3} = 15,7 \text{ kcal/mol}.$$

También existen ciertas dependencias entre el calor de formación de los compuestos de metales, que tienen composición estequiométrica igual y un mismo anión, e igual logaritmo del número de orden del catión en el Sistema periódico de D. I. Mendeléiev. Las leyes existentes permiten valorar los calores de formación mediante la interpolación y extrapolación en el Sistema periódico. Este es un método muy cómodo que recibió la denominación de regla de logaritmo termoquímico (fig. 34), y fue elaborado por A. F. Kapustinski.

M. J. Karapetiants mostró que entre las diferentes propiedades físico-químicas existe una dependencia lineal. Aunque en la actualidad no hay una argumentación físico-química estricta a este hecho, la validez de esta hipótesis recibió la confirmación con numeroso material experimental. En la práctica se procede de la

siguiente manera. En los ejes de las coordenadas se trazan los datos experimentales. Ya que estos datos fueron determinados con cierto error, la línea recta resulta una expresión atenuada de la dependencia; por ésta se realiza la interpolación o la extrapolación para la determinación de las magnitudes desconocidas. El empleo del procedimiento descrito que se denomina método del cálculo comparativo, es tanto más seguro, cuanto mejor se eligen para el estudio

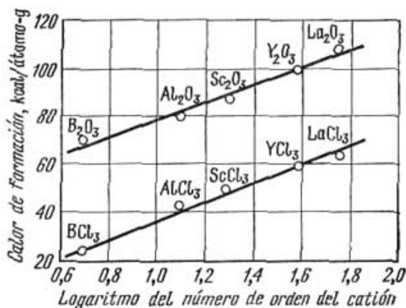



Fig. 34. Ilustración de la regla del logaritmo termoquímico en el ejemplo de los compuestos de oxígeno y de los cloruros de los elementos del III grupo del Sistema periódico de elementos de Mendeléiev

los compuestos a estudiar y ya estudiados de un mismo tipo. Sin ninguna duda es atrayente el empleo del método del cálculo comparativo pasando al estudio simultáneo de varias propiedades de los compuestos de un mismo tipo. Además, el valor del método del cálculo comparativo para la predición de las propiedades de los compuestos no disminuye, si la dependencia de correlación resulta curvilínea.

La determinación de los calores de formación del tricloruro de vanadio y del tetracloruro de hafnio (fig. 35) puede servir de ejemplo de empleo del método del cálculo comparativo. En las figs. 36 y 37 se citan otras dependencias que pueden ser empleadas para los cálculos comparativos.

En calidad de leyes empíricas puede ser empleada para la determinación de los valores aproximados de los calores de formación, la dependencia del calor de formación en función de la variación del volumen durante la formación del compuesto, examinando esta dependencia en los límites de los compuestos del tipo de estructura dado (fig. 36).

Se observa también aproximadamente dependencia lineal entre el calor de formación $\Delta H$ del compuesto y el potencial normal $\varepsilon_0$ del metal que entra en la composición de este compuesto. Para los calores de formación de los compuestos que se encuentran en la solución (fig. 37), la linealidad se cumple más estrictamente. Con

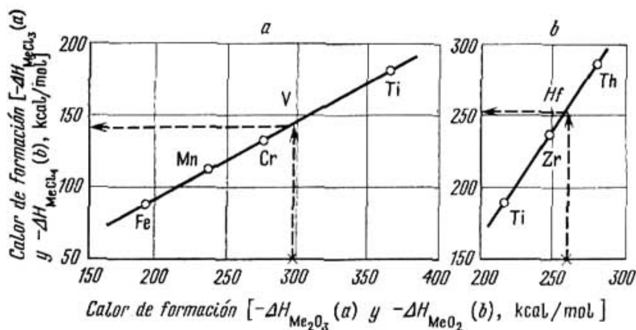



Fig. 35. Ilustración del empleo del método del cálculo comparativo para la determinación de los calores de formación del tricloruro de bario (*a*) y del tetracloruro de hafnio (*b*)

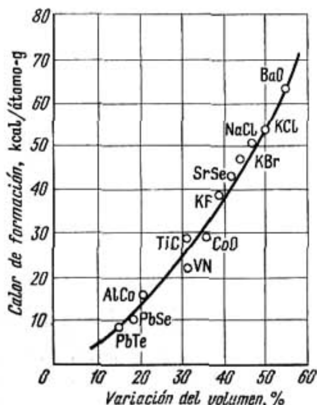



Fig. 36. Relación del efecto térmico con la variación relativa del volumen durante la formación de los compuestos de estructura del tipo de NaCl

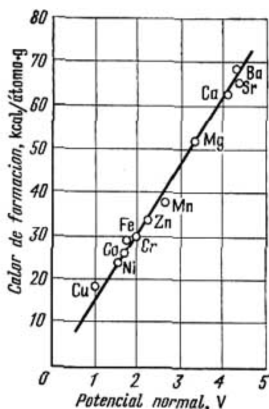



Fig. 37. Relación de los calores de formación con los potenciales normales para los cloruros $MeCl_2$ en solución acuosa

esto el valor del coeficiente $k = d\Delta H/d\varepsilon_0$ varía para las sales de diferentes ácidos en los límites desde 25,5 hasta 17,8 y en término medio es igual a 21,2.

Al emplear un solo método de valoración es imposible estar seguro de la validez de los datos obtenidos. Para determinar una misma magnitud se debe emplear varios métodos, y entonces, mediante la comparación de los valores encontrados, se puede juzgar sobre su confiabilidad, teniendo en cuenta que la diferencia de los valores no debe superar a 5—10 kcal/mol.

## § 35. Cálculos aproximados y acelerados de las constantes de equilibrio

Las ecuaciones (310) y (311) permiten calcular a partir de los datos termodinámicos la variación del potencial isobárico de la reacción, y por consiguiente, la constante de equilibrio. Esto tiene gran valor práctico, ya que el estudio experimental de los equilibrios en laboratorio es largo y exige considerables gastos. Además, en una serie de casos las constantes de equilibrio calculadas por los datos termoquímicos son más fidedignas, que las experimentales, en virtud de una serie de causas.

*El cálculo de los equilibrios tiene la mayor importancia cuando* es necesario valorar la posibilidad de empleo técnico de alguna reacción que presente interés, pero que haya sido poco estudiada. Si se puede predecir, aunque sea aproximadamente, la dependencia entre la posición de equilibrio y las condiciones exteriores, entonces, a pesar de todo, el cálculo da la indicación sobre la perspectiva de la realización práctica de la reacción. Sin embargo, tanto para las reacciones bien estudiadas como para las empleadas en la técnica, los cálculos pueden resultar útiles para la solución de los problemas *de perfeccionamiento de la producción. En dependencia del carácter* de estos problemas prácticos pueden ser introducidas correcciones en los métodos de cálculo empleados que simplifican y precisan estos mismos.

Por ejemplo, en vista de que a las temperaturas más altas que la normal (25 °C) las capacidades caloríficas varían con la temperatura mucho más lentamente y según las curvas más suaves, que en la zona de temperaturas bajas, se puede con ayuda de informaciones aproximadas sobre las capacidades caloríficas obtener resultados exactos. *En esto se basan los métodos de cálculo elaborados por* Ulich (1939) que merecen especial atención.

**Aproximaciones de Ulich.** La ecuación (310)

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^{T} \Delta C_p\, dT - T \int_{298}^{T} \frac{\Delta C_p}{T}\, dT.$$

se somete a las transformaciones.

Las capacidades caloríficas puestas bajo el signo de integral dependen de la temperatura, y esto dificulta el empleo de la ecuación (310) para los cálculos. Fue propuesto hacer dos aproximaciones sucesivas posibles. La primera aproximación da en muchos casos una característica bastante buena de la reacción a diferentes temperaturas más altas que la normal. Esta aproximación consiste en que $\Delta C_p = 0$, es decir, se considera que la reacción transcurre de tal modo que la capacidad calorífica total del sistema no varía. Entonces la ecuación (270) adquiere la forma:

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - T\Delta S_{298}^{\circ}. \tag{324}$$

La segunda aproximación se emplea cuando no es posible hacer uso de la dependencia de la capacidad calorífica en función de la temperatura. En este caso se toma $\Delta C_p = a$, donde $a$ se elige basándose en la valoración aproximada de las capacidades caloríficas a la temperatura ambiente. Entonces la ecuación (310) se transforma del siguiente modo:

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - T\,\Delta S_{298}^{\circ} + a\,(T - 298) - aT \ln \frac{T}{298},$$

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - T\Delta S_{298}^{\circ} + aT\left(1 - \frac{298}{T} - \ln \frac{T}{298}\right),$$

o

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - T\Delta S_{298}^{\circ} - aT\left(\ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1\right). \tag{325}$$

Generalmente se escribe esta ecuación así:

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - T\Delta S_{298}^{\circ} - aTf(T), \tag{326}$$

donde

$$f(T) = \ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1. \tag{327}$$

Con ayuda de tablas especiales es fácil encontrar el valor de la función $f(T)$.

**Cálculo según Temkin — Shvartsman.** Un procedimiento adecuado para los cálculos fue propuesto por M.I. Temkin y L.A. Shvartsman. Si $\Delta C_p$ se da por la serie exponencial

$$\Delta C_p = \Delta\alpha + \Delta\beta T + \Delta\gamma T^2, \tag{328}$$

entonces

$$\Delta C_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - T\Delta S_{298}^{\circ} - T\,\{\Delta\alpha f_0(T) + \Delta\beta f_1(T) + \Delta\gamma f_2(T)\}, \tag{329}$$

donde las funciones $f_0(T)$, $f_1(T)$ y $f_2(T)$ se determinan para cualquier temperatura con ayuda de las tablas elaboradas por los autores. Se admiten dos sistemas de designación de estas funciones y ambos se emplean en igual medida:

$$f_0(T) = M_0 = \ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1 \tag{330}$$

*Tabla 6.* **Valores de las funciones de las temperaturas para el cálculo de los equilibrios según M. I. Temkin y L. A. Shvartsman**

| $T$, K | $t$, °C | $\frac{1}{T}\cdot 10^3$ | $M_0$ | $M_1\cdot 10^{-3}$ | $M_2\cdot 10^{-6}$ | $M_{-2}\cdot 10^5$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 200 | −73,16 | 5,0000 | 0,9100 | 0,02408 | 0,00639 | 0,1355 |
| 250 | −23,16 | 4,0000 | 0,1646 | 0,00464 | 0,001308 | 0,0209 |
| 273,16 | 0 | 3,6609 | 0,0040 | 0,0011 | 0,00030 | 0,0017 |
| 298,16 | 25 | 3,3539 | 0,0000 | 0,0000 | 0,00000 | 0,0000 |
| 300 | 26,84 | 3,3333 | 0,00003 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |
| 323,16 | 50 | 3,0944 | 0,0032 | 0,0010 | 0,0003 | 0,0034 |
| 350 | 76,84 | 2,8572 | 0,01245 | 0,0038 | 0,0012 | 0,01185 |
| 373,16 | 100 | 2,6798 | 0,0234 | 0,0075 | 0,0024 | 0,0227 |
| 400 | 126,84 | 2,5000 | 0,0392 | 0,0130 | 0,0043 | 0,0364 |
| 423,16 | 150 | 2,3631 | 0,0547 | 0,0185 | 0,0063 | 0,0491 |
| 450 | 176,84 | 2,2222 | 0,0742 | 0,0256 | 0,0089 | 0,0640 |
| 473,16 | 200 | 2,1134 | 0,0919 | 0,0324 | 0,0115 | 0,0769 |
| 500 | 226,84 | 2,0000 | 0,1133 | 0,0407 | 0,0149 | 0,0916 |
| 523,16 | 250 | 1,9115 | 0,1322 | 0,0484 | 0,0180 | 0,1040 |
| 550 | 276,84 | 1,8182 | 0,15425 | 0,0576 | 0,0220 | 0,1179 |
| 573,16 | 300 | 1,7447 | 0,1737 | 0,0660 | 0,0257 | 0,1295 |
| 600 | 326,84 | 1,6667 | 0,1962 | 0,0759 | 0,0303 | 0,1423 |
| 623,16 | 350 | 1,6047 | 0,2156 | 0,0848 | 0,0344 | 0,1530 |
| 650 | 376,84 | 1,5385 | 0,2383 | 0,0953 | 0,0396 | 0,1640 |
| 673,16 | 400 | 1,4855 | 0,2573 | 0,1044 | 0,0442 | 0,1745 |
| 700 | 426,84 | 1,4285 | 0,2794 | 0,1153 | 0,0498 | 0,1853 |
| 723,16 | 450 | 1,3828 | 0,3006 | 0,1219 | 0,0549 | 0,1943 |
| 750 | 476,84 | 1,3333 | 0,3200 | 0,1362 | 0,0611 | 0,2042 |
| 773,16 | 500 | 1,2931 | 0,3385 | 0,1450 | 0,0666 | 0,2123 |
| 800 | 526,84 | 1,2500 | 8,3597 | 0,1574 | 0,0713 | 0,2213 |
| 823,16 | 550 | 1,2148 | 0,3777 | 0,1674 | 0,0792 | 0,2288 |
| 850 | 576,84 | 1,1765 | 0,3985 | 0,1792 | 0,0864 | 0,2371 |
| 873,16 | 600 | 1,1453 | 0,4160 | 0,1893 | 0,0927 | 0,2439 |
| 900 | 626,84 | 1,1111 | 0,4361 | 0,2012 | 0,1004 | 0,2521 |
| 923,16 | 650 | 1,0832 | 0,4532 | 0,2116 | 0,1072 | 0,2578 |
| 950 | 676,84 | 1,0526 | 0,4729 | 0,2230 | 0,1153 | 0,2649 |
| 973,16 | 700 | 1,0275 | 0,4893 | 0,2341 | 0,1225 | 0,2706 |
| 1000,16 | 726,84 | 1,0000 | 0,5088 | 0,2463 | 0,1314 | 0,2783 |
| 1023,16 | 750 | 0,9774 | 0,5254 | 0,2569 | 0,1387 | 0,2824 |
| 1050 | 776,84 | 0,9524 | 0,5430 | 0,2693 | 0,1477 | 0,2884 |
| 1073,16 | 800 | 0,9318 | 0,5586 | 0,2798 | 0,1557 | 0,2933 |
| 1100 | 826,84 | 0,9091 | 0,5765 | 0,2922 | 0,1652 | 0,2988 |
| 1123,16 | 850 | 0,8903 | 0,5917 | 0,3030 | 0,1737 | 0,3035 |
| 1150 | 876,84 | 0,8696 | 0,6090 | 0,3156 | 0,1837 | 0,3087 |
| 1173,16 | 900 | 0,8524 | 0,6240 | 0,3263 | 0,1925 | 0,3129 |

| $T$, K | $t$, °C | $\frac{1}{T}\cdot 10^3$ | $M_0$ | $M_1\cdot 10^{-3}$ | $M_2\cdot 10^{-6}$ | $M_{-2}\cdot 10^5$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1200 | 926,84 | 0,8333 | 0,6410 | 0,3389 | 0,2029 | 0,3176 |
| 1223,16 | 950 | 0,8176 | 0,6552 | 0,3498 | 0,2121 | 0,3216 |
| 1250 | 976,84 | 0,80000 | 0,67195 | 0,3625 | 0,2230 | 0,3262 |
| 1273,16 | 1000 | 0,78545 | 0,6858 | 0,3733 | 0,2326 | 0,3299 |
| 1300 | 1026,84 | 0,76923 | 0,7019 | 0,3860 | 0,2440 | 0,3340 |
| 1323,16 | 1050 | 0,75577 | 0,7155 | 0,3970 | 0,2540 | 0,3375 |
| 1350 | 1076,84 | 0,74074 | 0,7312 | 0,4098 | 0,2659 | 0,3415 |
| 1373,16 | 1100 | 0,72925 | 0,7444 | 0,4208 | 0,2762 | 0,3447 |
| 1400 | 2126,84 | 0,7143 | 0,7595 | 0,4336 | 0,2886 | 0,3484 |
| 1423,16 | 1150 | 0,70266 | 0,7725 | 0,4446 | 0,2993 | 0,3514 |
| 1450 | 1176,84 | 0,68966 | 0,7875 | 0,4574 | 0,3121 | 0,3550 |
| 1473,16 | 1200 | 0,67881 | 0,7999 | 0,4686 | 0,3232 | 0,3578 |
| 1500 | 1226,84 | 0,66667 | 0,8141 | 0,4814 | 0,3362 | 0,3610 |
| 1523,16 | 1250 | 0,65653 | 0,8267 | 0,4926 | 0,3480 | 0,3638 |
| 1550 | 1276,84 | 0,64516 | 0,8410 | 0,5056 | 0,3617 | 0,3670 |
| 1573,16 | 1300 | 0,63566 | 0,8527 | 0,5167 | 0,3736 | 0,3694 |
| 1600 | 1326,84 | 0,62500 | 0,8665 | 0,5296 | 0,3877 | 0,3723 |
| 1623,16 | 1350 | 0,61608 | 0,8782 | 0,5408 | 0,4001 | 0,3748 |
| 1650 | 1376,84 | 0,60606 | 0,8918 | 0,5538 | 0,4147 | 0,3776 |
| 1673,16 | 1400 | 0,59767 | 0,9031 | 0,5650 | 0,4274 | 0,3798 |
| 1700 | 1426,84 | 0,58800 | 0,9162 | 0,5780 | 0,4424 | 0,3824 |
| 1723,16 | 1450 | 0,58033 | 0,9272 | 0,5892 | 0,4556 | 0,3846 |
| 1750 | 1476,84 | 0,57143 | 0,9403 | 0,6024 | 0,4710 | 0,3872 |
| 1773,16 | 1500 | 0,56396 | 0,9510 | 0,6135 | 0,4845 | 0,3892 |
| 1800 | 1526,84 | 0,5560 | 0,9635 | 0,6265 | 0,5005 | 0,3915 |
| 1823,16 | 1550 | 0,54850 | 0,9732 | 0,6378 | 0,5144 | 0,3935 |
| 1850 | 1573,84 | 0,54054 | 0,9367 | 0,6510 | 0,5307 | 0,3958 |
| 1873,16 | 1600 | 0,53386 | 0,9968 | 0,6622 | 0,5450 | 0,3976 |
| 1900 | 1626,84 | 0,5260 | 1,0090 | 0,6752 | 0,5619 | 0,3998 |
| 1923,16 | 1650 | 0,51998 | 1,0168 | 0,6865 | 0,5766 | 0,4016 |
| 1950 | 1676,84 | 0,51282 | 1,0311 | 0,6997 | 0,5938 | 0,4037 |
| 1973,16 | 1700 | 0,50680 | 1,0408 | 0,7110 | 0,6089 | 0,4053 |
| 2000 | 1726,84 | 0,50000 | 1,0525 | 0,7245 | 0,6260 | 0,4072 |
| 2023,16 | 1750 | 0,49428 | 1,0598 | 0,7354 | 0,6421 | 0,4089 |
| 2050 | 1776,84 | 0,48780 | 1,0736 | 0,7486 | 0,6603 | 0,4108 |
| 2073,16 | 1800 | 0,48236 | 1,0830 | 0,7599 | 0,6761 | 0,4123 |
| 2100 | 1826,84 | 0,47619 | 0,940 | 0,7730 | 0,6948 | 0,4140 |
| 2123,16 | 1850 | 0,47100 | 1,1034 | 0,7844 | 0,7110 | 0,4156 |
| 2150 | 1876,84 | 9,46512 | 1,1145 | 0,7976 | 0,7301 | 0,4173 |
| 2173,16 | 1900 | 0,46016 | 1,1235 | 0,8089 | 0,7467 | 0,4187 |
| 2200 | 1926,84 | 0,45455 | 1,1340 | 0,8220 | 0,7662 | 0,4203 |

| $T$, K | $t$, °C | $\frac{1}{T}\cdot 10^3$ | $M_0$ | $M_1\cdot 10^{-3}$ | $M_2\cdot 10^{-6}$ | $M_{-2}\cdot 10^5$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 2223,16 | 1950 | 0,44981 | 1,1432 | 0,8334 | 0,7833 | 0,4217 |
| 2250 | 1976,84 | 0,44444 | 1,1538 | 0,8467 | 0,8032 | 0,4233 |
| 2273,16 | 2000 | 0,43992 | 1,1616 | 0,8580 | 0,8286 | 0,4246 |
| 2300 | 2026,84 | 0,43478 | 1,1730 | 0,8711 | 0,8411 | 0,4260 |
| 2323,16 | 2050 | 0,43047 | 1,1815 | 0,8826 | 0,8587 | 0,4274 |
| 2350 | 2076,84 | 0,42553 | 1,1917 | 0,8959 | 0,8797 | 0,4288 |
| 2373,16 | 2100 | 0,42140 | 1,2002 | 0,9072 | 0,8978 | 0,4300 |
| 2400 | 2126,84 | 0,41666 | 1,2100 | 0,9203 | 0,9192 | 0,4314 |
| 2423,16 | 2150 | 0,41271 | 1,21832 | 0,9318 | 0,9377 | 0,4326 |
| 2450 | 2176,84 | 0,40816 | 1,22817 | 0,9451 | 0,9596 | 0,4340 |
| 2473,16 | 2200 | 0,40436 | 1,23637 | 0,9564 | 0,9784 | 0,4350 |
| 2500 | 2226,84 | 0,40000 | 1,24600 | 0,9596 | 1,0008 | 0,4363 |

y

$$f_n(T) = M_n = \frac{T^n}{n(n+1)} + \frac{298^{n+1}}{(n+1)T} - \frac{298^n}{n}. \qquad (331)$$

(cuando $n \neq 0$).

Si las ecuaciones de las capacidades caloríficas se dan a la par con la ecuación del tipo (328) por la serie exponencial

$$\Delta C_p = \Delta\alpha + \Delta\beta T + \Delta\gamma_1 T^{-2},$$

entonces obtenemos

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ - $$
$$- T\,[\Delta\alpha f_0(T) + \Delta\beta f_1(T) + \Delta\gamma f_2(T) + \Delta\gamma_1 f_{-2}(T)]. \qquad (332)$$

La transformación de las funciones da las fórmulas más adecuadas para el cálculo de las magnitudes $M_1$ y $M_{-2}$:

$$f_1(T) = M_1 = 1/2T\,(T - 298)^2 \qquad (333)$$

y

$$f_{-2}(T) = M_{-2} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T}\right)^2. \qquad (334)$$

De este modo, los cálculos se realizan por las ecuaciones (329) ó (332), y los valores de las funciones $f_0(T)$, $f_1(T)$, $f_2(T)$ y $f_{-2}(T)$ sustituidos en éstas, se determinan por las tablas elaboradas especialmente, que contienen estos valores para las temperaturas desde 0 hasta 2000 °C para cada 50 °C (los valores intermedios se determinan a partir de estas mismas tablas por simple interpolación).

Los cálculos del equilibrio se facilitan en el procedimiento examinado por cuenta de la tabulación preliminar de todas las funciones de temperatura que entran en la ecuación para la deter-

minación del logaritmo de la constante de equilibrio de la reacción química.

La tabla de las funciones de temperatura fue elaborada por primera vez por M. I. Temkin y L. A. Shvartsman. Después fue reproducida en una serie completa de monografías y compendios de la química física y de la termodinámica química.

Anteriormente se daba la tabla 6, complementada por L. P. Vladímirov: las magnitudes buscadas se determinaban no sólo en función de la temperatura por la escala de Celsius, sino también en función de la temperatura por la escala de Kelvin, por eso los intervalos entre los valores encontrados (anteriormente eran 50 °C) se redujeron hasta 25°, así como también se ampliaron los límites de temperatura: desde 200 hasta 2500 K (en lugar del intervalo anterior desde 0 hasta 2000 °C).

*Ejemplo.* Se pide determinar el valor de la constante de equilibrio de la reacción $CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$ a la temperatura de 1200 K.

De las tablas de consulta encontramos los valores de los efectos térmicos de formación de los participantes de la reacción:

para el metano

$$\Delta H^\circ_{298} = -17\,889 \text{ cal/mol},$$

para el dióxido de carbono

$$\Delta H^\circ_{298} = -94\,030 \text{ cal/mol},$$

para el vapor de agua

$$\Delta H^\circ_{298} = -57\,800 \text{ cal/mol},$$

después de lo cual determinamos el valor de $\Delta H^\circ_{298}$ para la reacción:

$$\Delta H^\circ_{298} = +17\,889 - 94\,030 - 2\cdot 57\,800 = -191\,741 \text{ cal}.$$

Luego encontramos por las tablas los valores absolutos de la entropía para todos los participantes de la reacción:

para el metano

$$S^\circ_{298} = 44{,}46 \text{ cal/(mol}\cdot{}^\circ\text{C)};$$

para el oxígeno

$$S^\circ_{298} = 49{,}00 \text{ cal/(mol}\cdot{}^\circ\text{C)};$$

para el dióxido de carbono

$$S^\circ_{298} = 51{,}09 \text{ cal/(mol}\cdot{}^\circ\text{C)};$$

para el vapor de agua

$$S^\circ_{298} = 44{,}80 \text{ cal/(mol}\cdot{}^\circ\text{C)},$$

de donde el cambio de entropía debido a la reacción es:

$$\Delta S^\circ_{298} = -44{,}46 - 2\cdot 49{,}00 + 51{,}09 + 2\cdot 44{,}80 = -1{,}77 \text{ cal/}^\circ\text{C}.$$

En vista de que se conocen las dependencias de las capacidades caloríficas de los participantes de la reacción en función de la temperatura:

para el $CH_4$

$$C_p = 3{,}422 + 17{,}845\cdot 10^{-3}T - 4{,}165\cdot 10^{-6}T^2$$

para el $O_2$

$$C_p = 8{,}643 + 0{,}202\cdot 10^{-3}T - 1{,}03\cdot 10^5 T^{-2},$$

para el $CO_2$

$$C_p = 10{,}34 + 2{,}74 \cdot 10^{-3} T - 1{,}955 \cdot 10^5 T^{-2},$$

para el $H_2O$

$$C_p = 7{,}219 + 2{,}374 \cdot 10^{-3} T - 0{,}267 \cdot 10^5 T^{-2},$$

entonces se puede considerar los valores numéricos de los coeficientes de las capacidades caloríficas:

$$\Delta\alpha = -3{,}422 - 2 \cdot 8{,}643 + 10{,}34 + 2 \cdot 7{,}219 = +4{,}07,$$

$$\Delta\beta = (-17{,}845 - 2 \cdot 0{,}202 + 2{,}740 + 2 \cdot 2{,}374)\, 10^{-3} = -10{,}761 \cdot 10^{-3},$$

$$\Delta\gamma = +4{,}165 \cdot 10^{-6}$$

$$\Delta\gamma_1 = (+2{,}06 - 1{,}955 - 2 \cdot 0{,}267) \cdot 10^5 = -0{,}429 \cdot 10^5.$$

Luego, ya que las funciones de temperatura para $T = 1\ 200$ K en las tablas de Temkin—Shvartsman no se encuentran, determinamos sus valores para las dos temperaturas próximas:

| | $T = 1223{,}16$ K (950° C) | $T = 1173{,}16$ K (900° C) |
|---|---|---|
| $1/T$ | $0{,}81756 \cdot 10^{-3}$ | $0{,}85240 \cdot 10^{-3}$ |
| $M_0$ | 0,6552 | 0,6240 |
| $M_1$ | $0{,}3498 \cdot 10^{-3}$ | $0{,}3263 \cdot 10^{3}$ |
| $M_2$ | $0{,}2121 \cdot 10^{6}$ | $0{,}1925 \cdot 10^{6}$ |
| $M_{-2}$ | $0{,}3216 \cdot 10^{-5}$ | $0{,}3129 \cdot 10^{-5}$ |

Sustituimos los datos encontrados en la ecuación (332), representándola en la siguiente forma:

$$\ln K_p = \frac{\Delta G_T}{RT} = \frac{\Delta H^\circ_{298}}{RT} - \frac{\Delta S^\circ_{298}}{R} -$$

$$-\frac{1}{R}\left[\Delta\alpha f_0(T) + \Delta\beta f_1(T) + \Delta\gamma f_2(T) + \Delta\gamma_1 f_{-2}(T)\right],$$

de donde

$$\log K_{1223} = \frac{-0{,}81756 \cdot 10^{-3}}{4{,}573} \cdot 191{,}741 + \frac{1{,}77}{4{,}573} - \frac{4{,}07 \cdot 0{,}6552}{4{,}573} +$$

$$+ \frac{10{,}761 \cdot 0{,}3498}{4{,}573} - \frac{4{,}165 \cdot 0{,}2121}{4{,}573} + \frac{0{,}429 \cdot 0{,}3216}{4{,}573} = +34{,}0342$$

y análogamente obtenemos:

$$\log K_{1173} = +35{,}50513.$$

Después, por interpolación (si a un $\Delta T = 50°$ le corresponde $\Delta \log K = 1{,}47081$, entonces a un $\Delta T = 27°$ le corresponde $\Delta \log K = 0{,}794237$) encontramos el valor:

$$\log K_{1200} = 34{,}710893,$$

$$K_{1200} = \frac{p_{CO_2} p^2_{H_2O}}{p_{CH_4} p^2_{O_2}} = 0{,}5140 \cdot 10^{34}.$$

L. P. Vladímirov propuso dos procedimientos simples y rápidos de cálculo de los equilibrios químicos. El autor denominó el primero aproximativo y el segundo, prácticamente exacto.

**Procedimiento del cálculo aproximativo según L. P. Vladímirov.** La ecuación de la isobara de la reacción química que relaciona el

valor de la constante de equilibrio con el cambio de entalpía como resultado de la reacción

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H_T^\circ}{RT^2},$$

después de la integración da:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H_T^\circ}{RT} + \text{const}'$$

o

$$\log K_p = -\frac{\Delta H_T^\circ}{4{,}573T} + \text{const}. \qquad (335)$$

Al mismo tiempo la unificación del primero y segundo principio de la termodinámica que recibió la denominación de ecuación de Gibbs — Helmholtz (306):

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ,$$

junto con la ecuación de la afinidad normal

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_p$$

da la expresión

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H_T^\circ}{RT} + \frac{\Delta S_T^\circ}{R}$$

o

$$\log K_p = \frac{\Delta H_T^\circ}{4{,}573T} + \frac{\Delta S_T^\circ}{4{,}573}. \qquad (336)$$

La obtención de las ecuaciones (335) y (336) revela la esencia de la constante de integración en la ecuación (335):

$$\text{const} = 0{,}21858\Delta S_T^\circ.$$

Si se admite ahora, ya que la variación de las capacidades caloríficas con la variación de la temperatura es insignificante, no tiene lugar variación de la capacidad calorífica como resultado de la reacción, es decir, $\Delta C_p = 0$, entonces obtenemos la ecuación aproximada:

$$\log K_p = -0{,}21858\left(\frac{H_{298}^\circ}{T} - \Delta S_{298}^\circ\right). \qquad (337)$$

Por consiguiente, para cualquier reacción tiene lugar la simple expresión

$$\log K_p = \frac{M}{T} + N, \qquad (338)$$

donde $M$ y $N$ son las funciones numéricas de $\Delta H_{298}^\circ$ y $\Delta S_{298}^\circ$, a saber:

$$M = -0{,}21858\Delta H_{298}^\circ \qquad (339)$$

$$N = +0{,}21858\Delta S_{298}^\circ. \qquad (340)$$

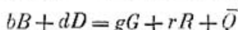
Los valores numéricos de estas funciones, para las sustancias gaseosas, líquidas y sólidas más empleadas, están dados en las tablas de L. P. Vladímirov. Más abajo se cita un estracto de estas tablas (tabla 7).

*Tabla 7.* **Valores de las funciones M y N para el cálculo aproximativo de los equilibrios según L. P. Vladímirov**

| Sustancia y estado | Valor de la función | | Sustancia y estado | Valor de la función | |
|---|---|---|---|---|---|
| | M | N | | M | N |
| $H_2$ (gas) | 0 | 0 | B (sól.) | 0 | 0 |
| H (gas) | —11322,444 | +5,1563 | Bi (sól.) | 0 | 0 |
| He (gas) | 0 | 0 | C, diamante (sól.) | —99,017 | —0,1696 |
| $N_2$ (gas) | 0 | 0 | | | |
| $O_2$ (gas) | 0 | 0 | C, grafito (sól.) | 0 | 0 |
| $O_3$ (gas) | —7541,010 | —3,6153 | S, romb. (sól.) | 0 | 0 |
| $S_2$ (gas) | —6382,536 | +8,5618 | S, monocl. (sól.) | +16,374 | +0,350 |
| $S_6$ (gas) | —6072,152 | +10,1596 | Sb (sól.) | 0 | 0 |
| $S_8$ (gas) | —5921,332 | +10,5443 | Zn (sól.) | 0 | 0 |
| $H_2O$ (gas) | +12633,218 | —2,3194 | Zr (sól.) | 0 | 0 |
| $N_2O$ (gas) | —4295,097 | —3,8667 | CuO (sól.) | +8415,330 | —4,8245 |
| NO (gas) | —4721,328 | —0,6492 | $Cu_2O$ (sól.) | +9289,650 | —8,8998 |
| $NO_2$ (gas) | —1739,897 | —3,1519 | FeO (sól.) | +14054,694 | —3,8475 |
| $N_2O_4$ (gas) | —488,619 | —15,5301 | $Fe_2O_3$ (sól.) | +42623,100 | —14,2088 |
| $N_2O_5$ (gas) | —131,148 | —18,9334 | $Fe_3O_4$ (sól.) | +58339,002 | —18,0339 |
| CO (gas) | +5774,009 | +4,6861 | MnS (sól.) | +10273,260 | +0,7585 |
| $CO_2$ (gas) | +20557,886 | +0,1524 | $MoS_3$ (sól.) | +13438,298 | —3,0142 |
| $CH_4$ (gas) | +3910,178 | —4,2142 | $CaSO_4$ (sol.) | +73333,590 | —19,6888 |
| $Br_2$ (líq.) | 0 | 0 | $BiCl_3$ (sól.) | +19803,348 | —10,4438 |
| Hg (líq.) | 0 | 0 | NaCl (sól.) | +21492,971 | —4,7126 |
| $H_2O$ (líq.) | +14932,730 | —8,5204 | KF (sól.) | +29401,196 | —5,1782 |
| $H_2O_2$ (líq.) | +9777,645 | —12,1950 | $Na_2SiO_3$ (sól.) | —81136,896 | —16,4383 |
| $CCl_4$ (líq.) | +5545,375 | —12,2033 | $BaCO_3$ (sól.) | +83606,786 | —12,7356 |
| $PCl_3$ (líq.) | +16590,222 | —8,3891 | | | |
| $SiCl_4$ (líq.) | +32784,000 | —11,7465 | | | |
| Ag (sól.) | 0 | 0 | | | |
| Al (sól.) | 0 | 0 | | | |

Para determinar $\Delta M$ y $\Delta N$ de la reacción a estudiar, se toman de la tabla auxiliar los valores de $M$ y $N$ para todos los participantes de la reacción, los que después se suman algebraicamente. Los valores $M$ y $N$ se toman para los productos finales de la reacción con el signo que se da en la tabla. $M$ y $N$ se toman para los productos iniciales de la reacción con el signo opuesto al que se da en la tabla.

Si en la reacción participan dos, tres o más moléculas de sustancias reaccionantes, los valores $M$ y $N$ respectivamente se duplican, triplican, etc. En el caso general para la reacción química



$$bB + dD = gG + rR + \bar{Q}$$

la determinación de $\Delta M$ y $\Delta N$ se realiza de la siguiente manera:

$$\Delta M = gM_G + rM_R - bM_B - dM_D$$

y

$$\Delta N = gN_G + rN_R - bN_B - dN_D.$$

*Ejemplo.* Se pide determinar el valor de la constante de equilibrio de la reacción química $CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2$ a la temperatura de 1000 K.

Copiemos de la tabla 7 los valores de $M$ y $N$ para todos los participantes de la reacción (excepto los de las sustancias simples) y los sumamos:
para el metano $M = +3910{,}178$ y $N = -4{,}2142$;
para el dióxido de carbono $M = +20557{,}886$ y $N = +0{,}15235$;
para el óxido carbónico $2M = +11548{,}018$ y $2N = +9{,}37228$.

Luego determinamos $\Delta M$ y $\Delta N$:

$$\Delta M = 2M\,(CO) - M\,(CH_4) - M\,(CO_2) =$$
$$= 11548{,}018 - 3910{,}178 - 20557{,}886 = -12920{,}046;$$
$$\Delta N = 2N\,(CO) - N\,(CH_4) - N\,(CO_2) =$$
$$= 9{,}37228 + 4{,}2142 - 0{,}15235 = +13{,}43413.$$

Multiplicamos $\Delta M$ por $1/T$ y sumamos $\Delta N$:

$$\log K_p = -12920{,}046 \cdot 0{,}001 + 13{,}43413 = +0{,}5141$$

y obtenemos:

$$K_p = \frac{p_{CO}^2 p_{H_2}^2}{p_{CH_4} p_{CO_2}} = 3{,}267.$$

**Procedimiento del cálculo prácticamente exacto según L. P. Vladímirov.** La particularidad de este procedimiento consiste en que las funciones necesarias para el cómputo, se calculan con anticipación para los compuestos simples que se forman de elementos. Esto da la posibilidad de calcular el logaritmo de las constantes de equilibrio de todas las reacciones complejas mediante la suma algebraica de las funciones correspondientes a cada reactivo, calculadas con anticipación.

Este procedimiento se basa en las siguientes razones. El logaritmo de la constante de equilibrio de cualquier reacción compleja en la fase gaseosa, puede ser representado como la suma algebraica de los logaritmos de las presiones parciales de todos los participantes de la reacción. Al mismo tiempo la suma algebraica de los logaritmos de las presiones parciales de los reactivos es la suma algebraica de los logaritmos de las constantes de equilibrio de las reacciones de formación de todos los participantes de la reacción dada a partir de los elementos. Por consiguiente, el cálculo de los logaritmos de las constantes de equilibrio de las reacciones complejas en la

*Tabla 8.* **Valores de las funciones $f(\Delta H)$, $f(\Delta S)$ y $f(\Delta C_p)$ para el cálculo prácticamente exacto del equilibrio según L. P. Vladímirov**

| Sustancia y estado | $f(\Delta H)\cdot 10^{-3}$ | $f(\Delta S)$ | $f(\Delta C_p)$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $c_0$ | $c_1\cdot 10^3$ | $c_2\cdot 10^6$ | $c_{-2}\cdot 10^{-5}$ |
| Ag (sól.) | 0 | 0 | 1,2525 | 0,2761 | — | —0,0131 |
| Al (sól.) | 0 | 0 | 1,0798 | 0,6470 | — | — |
| Bi (sól.) | 0 | 0 | 0,9814 | 1,1803 | — | — |
| $Br_2$ (gas) | 1,65902 | 4,9989 | 1,8411 | 0,2129 | —0,0777 | — |
| C, diamante (sól.) | 0,09902 | —0,1696 | 0,4765 | 0,6907 | — | —0,3235 |
| C, grafito (sól.) | 0 | 0 | 0,8962 | 0,2230 | — | —0,4590 |
| Cl (gas) | —6,31696 | 5,6000 | 1,0863 | — | —0,2111 | — |
| $Cl_2$ (gas) | 0 | 0 | 1,6558 | 0,5299 | — | — |
| $S_2$ (gas) | —6,38254 | 8,5618 | 1,8754 | 0,0656 | — | — |
| S, romb. (sól.) | 0 | 0 | 0,7825 | 1,3639 | — | — |
| S, monocl. (sól.) | —0,01637 | 0,0350 | 0,7781 | 1,5213 | — | — |
| $O_2$ (gas) | 0 | 0 | 1,8892 | 0,0442 | — | —0,2251 |
| $O_3$ (gas) | —7,54100 | —3,6153 | 2,1552 | 0,5377 | — | —0,2885 |
| Zn (sól.) | 0 | 0 | 1,1594 | 0,5246 | — | — |
| Zr (sól.) | 0 | 0 | 0,2312 | 0,9049 | — | 0,1224 |
| $Al_2O_3$ (sól.) | 83,05040 | —16,2853 | 5,9356 | 0,6689 | — | —1,8514 |
| BaO (sól.) | 29,06114 | —3,9130 | — | — | — | — |
| CuO (sól.) | 8,41533 | —4,8245 | 2,0262 | 1,0492 | — | — |
| $Cu_2O$ (sól.) | 9,28965 | —8,8398 | 3,2568 | 1,2459 | — | — |
| CO (gas) | 5,77401 | —4,6861 | 1,3661 | 0,4571 | —0,1003 | — |
| $CO_2$ (gas) | 20,55789 | 0,1419 | 2,2600 | 0,5989 | — | —0,4273 |
| $CH_4$ (gas) | 3,91018 | —4,2328 | 0,7480 | 3,9006 | —0,9104 | — |
| OH (gas) | 1,29618 | 0,9414 | 1,4098 | 0,1924 | — | 0,6831 |
| $H_2O$ (gas) | 12,63349 | —2,3231 | 1,5779 | 0,5489 | — | —0,0585 |
| $H_2O$ (líq.) | 14,93273 | —8,5204 | — | — | — | — |
| NiS (sól.) | 4,06559 | — | 2,0219 | 0,7432 | — | — |
| $AsCl_3$ (líq.) | 16,32793 | —7,1213 | — | — | — | — |
| $SnCl_4$ (líq.) | 27,84707 | —12,4241 | 5,5891 | 0,0437 | — | —0,4087 |
| NaCl (líq.) | 21,49297 | —4,7126 | 2,4000 | 0,8525 | — | — |
| $NH_4Cl$ (líq.) | 16,38257 | —17,5236 | 2,5792 | 6,9946 | — | — |
| $SiF_6$ (gas) | 78,70066 | —7,4798 | 5,0164 | 0,5792 | — | —1,0317 |
| $AgNO_3$ (sól.) | 6,42625 | —15,9364 | 4,1159 | 3,4973 | — | — |
| $Na_2SiO_3$ (sól.) | 79,34454 | — | 6,8634 | 2,0984 | — | —1,4142 |

ase gaseosa puede ser prácticamente reducido a la suma de los logaritmos de las constantes de equilibrio de las reacciones de formación de todos los participantes de la reacción a partir de los elementos. Esto conduce a la utilidad de tabular con anticipación las magnitudes $\Delta H$, $\Delta S$ y $\Delta C_p$.

El cálculo de los valores de los logaritmos de las constantes de equilibrio de las reacciones en fase gaseosa por el método descrito se realiza por una fórmula simplificada que se obtiene de la fórmula exacta:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ - T \int_{298}^{T} \frac{\int_{298}^{T} \Delta C_p \, dT}{T^2} dT.$$

En dicha fórmula simplificada

$$\log K_p = \frac{\Delta f(\Delta H)}{T} + \Delta f(\Delta S) + \Delta c_0 M_0 + $$
$$+ \Delta c_1 M_1 + \Delta c_2 M_2 + \Delta c_{-2} M_{-2}, \qquad (341)$$

cada término es la suma algebraica correspondiente de una de las funciones antes citadas ($\Delta H$, $\Delta S$ y $\Delta C_p$) de los reactivos correspondientes. Esto permite realizar el cálculo en forma más adecuada.

Para el caso general las funciones $\Delta f\ (\Delta H)$ y $\Delta f\ (\Delta S)$ en la reacción química $bB + dD = rR + gG + \overline{Q}$ se determinan con ayuda de tablas elaboradas especialmente (en la tabla 8 se cita un estracto de estas tablas):

$$\Delta f\,(\Delta H) = gf\,(\Delta H_G) + rf\,(\Delta H_R) - bf\,(\Delta H_B) - df\,(\Delta H_D); \quad (342)$$

$$\Delta f\,(\Delta S) = gf\,(\Delta S_G) + rf\,(\Delta H_R) - bf\,(\Delta H_B) - df\,(\Delta H_D), \quad (343)$$

donde $f\,(\Delta H) = -\,0{,}21858\Delta H_{298}^\circ$ y $f\,(\Delta S) = 0{,}21858\Delta S_{298}^\circ$ para el reactivo correspondiente.

Así como también

$$\Delta c_0 = gc_0\,(G) + rc_0\,(R) - bc_0\,(B) - dc_0\,(D), \qquad (344)$$

$$\Delta c_1 = gc_1\,(G) + rc_1\,(R) - bc_1\,(B) - dc_1\,(D), \qquad (345)$$

etc., donde $\Delta c_0 = 0{,}21858\Delta\alpha$, o $c_0 = 0{,}21858\alpha$, y $\Delta c_1 = 0{,}21858\Delta\beta$, o $c_1 = 0{,}21858\beta$, para el reactivo correspondiente que toma parte en la reacción.

Las funciones $M_0$, $M_1$, $M_2$ y $M_{-2}$ están contenidas en las tablas elaboradas especialmente (véase la tabla 6).

*Ejemplo.* Se pide determinar el valor de la constante de equilibrio de la reacción de combustión del metano en oxígeno $CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$ a la temperatura de 950 °C.

De la tabla 8 copiamos los siguientes valores:

| | $CH_4$ | $O_2$ | $CO_2$ | $H_2O$ |
|---|---|---|---|---|
| $(\Delta H)$ . . . | 3910,18 | 0 | 20557,89 | 12633,49 |
| $(\Delta S)$ . . . | −4,2328 | 0 | 0,1418 | −2,3231 |
| $c_0$ . . . . . | 0,7480 | 1,8892 | 2,2600 | 1,5779 |
| $c_1$ . . . . . | $3{,}9006\cdot 10^{-3}$ | $0{,}0442\cdot 10^{-3}$ | $0{,}5989\cdot 10^{-3}$ | $0{,}5489\cdot 10^{-3}$ |
| $c_2$ . . . . . | $-0{,}9104\cdot 10^{-6}$ | — | — | — |
| $c_{-2}$ . . . . . | — | $0{,}2251\cdot 10^{5}$ | $-0{,}4273\cdot 10^{5}$ | $-0{,}0585\cdot 10^{5}$ |

$$\begin{aligned}\Delta f\,(\Delta H) &= +41914{,}68,\\ \Delta f\,(\Delta S) &= -0{,}27148,\\ \Delta c_0 &= 0{,}889620,\\ \Delta c_1 &= -2{,}352139\cdot 10^{-3},\\ \Delta c_2 &= -0{,}9104\cdot 10^{-6},\\ \Delta c_{-2} &= -0{,}093772\cdot 10^{5}.\end{aligned}$$

Luego, por la tabla 6 encontramos los valores para $T = 1223$ K:

$$\begin{aligned}1/T &= 0{,}81756\cdot 10^{-3},\\ M_0 &= 0{,}6552,\\ M_1 &= 0{,}3498\cdot 10^{3},\\ M_2 &= 0{,}2121\cdot 10^{6},\\ M_{-2} &= 0{,}3216\cdot 10^{-5}.\end{aligned}$$

Sustituimos los datos obtenidos en la ecuación (341):

$$\log K_p = 41914{,}68\cdot 0{,}81756\cdot 10^{-3} - 0{,}27148 + 0{,}889620\times$$
$$\times\, 0{,}6552 - 2{,}3521\cdot 0{,}3498 - 0{,}9104\cdot 0{,}2121 - 0{,}093772\times$$
$$\times\, 0{,}3216 = +34{,}58407,$$

de donde obtenemos

$$K_p = \frac{p_{CO_2} p^2_{H_2O}}{p_{CH_4} p^2_{O_2}} = 3{,}838\cdot 10^{3}.$$

# Segunda parte

# TEORÍA DEL EQUILIBRIO ENTRE FASES

---

El estudio de los procesos físico-químicos que tienen lugar en los sistemas químicos simples y complejos, se liga indisolublemente con la teoría de las fases. La teoría de las fases, de otro modo denominada teoría del equilibrio de los sistemas heterogéneos, representa una amplia generalización de las leyes, a las cuales obedece la vasta serie de procesos estudiados por la química física y que consisten en la variación del estado físico o de la estructura cristalina de las sustancias.

Las bases de esta teoría fueron puestas por Gibbs. Sin embargo, sólo después de los trabajos del académico N. C. Kurnakov y sus discípulos esta teoría dejó de representar solamente interés teórico. Esta entró en la serie de ciencias aplicadas: a la metalurgia, a la halurgía y a muchas otras.

## Capítulo VII

## CONCEPTOS Y DEFINICIONES ESENCIALES

### § 36. Fase y sistema físico-químico

Los sistemas físico-químicos o termodinámicos que, generalmente, son una sustancia o mezcla de sustancias que se encuentran en un determinado volumen aislado a la temperatura y presión dada, se subdividen en homogéneos y heterogéneos.

*Homogéneo* se denomina el sistema, en el interior del cual no hay superficies límites que separan una de otra las partes del sistema, las que se diferencian por sus propiedades.

*Heterogéneo* se denomina el sistema, en el interior del cual se tienen superficies límites que separan una de otra las partes del sistema que se diferencian por las propiedades.

El estado del sistema físico-químico se caracteriza siempre por parámetros determinados.

*Parámetros* del sistema se denominan las magnitudes que caracterizan al sistema y que ceden a la variación con la influencia

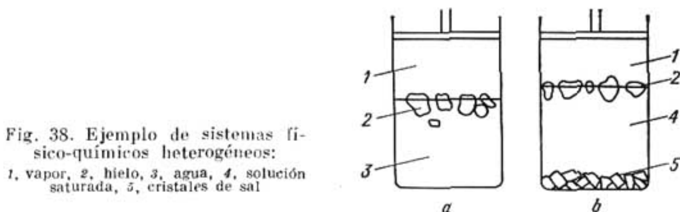



Fig. 38. Ejemplo de sistemas físico-químicos heterogéneos:
1, vapor, 2, hielo, 3, agua, 4, solución saturada, 5, cristales de sal

directa sobre el sistema. Generalmente, los parámetros son el volumen, la temperatura, la presión y la correlación de los componentes en el sistema (concentración). Tales parámetros, como la intensidad del campo magnético y eléctrico, la iluminación y otros, aunque son parámetros del sistema, pero se toman en consideración sólo en ciertos casos especiales.

Llámase *fase* el conjunto de partes homogéneas del sistema que tienen en el estado de equilibrio parámetros termodinámicos iguales (o todo el sistema, si éste es homogéneo). Las partes homogéneas del sistema pueden unirse en una fase siendo diferentes sus propiedades termodinámicas, pero cuando existe la posibilidad de igualarlas mediante la variación continua en el proceso de alcance del equilibrio.

Las fases se dividen según el estado físico en sólidas, líquidas y gaseosas. Generalmente, las fases que se encuentran en estado sólido o líquido se denominan fases condensadas, y los sistemas físico-químicos compuestos exclusivamente de fases sólidas y líquidas se denominan sistemas condensados.

La presencia de tres estados físicos del agua a temperatura y presión determinadas es un ejemplo de sistema físico-químico trifásico (fig. 38, *a*). El sistema cloruro de sodio — agua puede servir de otro ejemplo de sistema físico-químico heterogéneo, en el cual a valores determinados de los parámetros, pueden encontrarse en equilibrio cuatro fases: vapor, solución saturada de cloruro de sodio en agua, hielo y cristales de sales no disueltos (fig. 38, *b*).

## § 37. Componente y parte integrante del sistema

Llámanse *partes integrantes del sistema* las sustancias químicamente individuales que constituyen el sistema dado y son aptas para la existencia independiente, siendo aisladas de otras partes del sistema. Examinemos el sistema correspondiente a la reacción química:



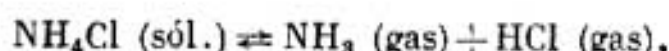
$$NH_4Cl\ (\text{sól.}) \rightleftarrows NH_3\ (\text{gas}) + HCl\ (\text{gas})$$

Es evidente que en el caso dado se tienen tres partes integrantes, puesto que cada una de las tres sustancias puede existir separadamente cómo sustancia química independiente (individual). Los iones salinos aislados no pueden ser partes integrantes del sistema.

Aclaremos lo dicho por medio de ejemplo. Examinemos el sistema cloruro de sodio — agua. El sistema en cuestión tiene sólo dos partes integrantes: NaCl y $H_2O$, mas no cuatro (NaCl, $H_2O$, $Na^+$ y $Cl^-$), aunque el cloruro de sodio se disocia en iones por la ecuación $NaCl \rightleftarrows Na^+ + Cl^-$.

Los iones de $Na^+$ y de $Cl^-$ no son partes integrantes del sistema, ya que no se puede separarlos de éste como sustancias químicas independientes.

La noción de parte integrante del sistema se diferencia de la de *componente del sistema*. Para aclarar la relación entre estos dos conceptos examinemos el sistema, en el cual tiene lugar la reacción:



$$NH_4Cl\ (\text{sól.}) \rightleftarrows NH_3\ (\text{gas}) + HCl\ (\text{gas}),$$

contiene dos fases, es decir, sólida y gaseosa. Este sistema, aislado del medio circundante, satisface la correlación de equilibrio

$$\frac{C_{NH_3} C_{HCl}}{C_{NH_4Cl}} = K.$$

El examen del sistema dado obliga a llegar a la conclusión que aunque éste consta de tres partes integrantes: $NH_4Cl$, $NH_3$ y HCl, aptas, siendo separadas, para la existencia independiente, el número de componentes en este caso es igual a la unidad.

Realmente, la fase sólida consta de $NH_4Cl$, pero la fase gaseosa también consta de este mismo componente, ya que el $NH_3$ y el HCl se encuentran en la fase gaseosa en cantidades equimoleculares ($C_{NH_3} = C_{HCl}$). En otras palabras, si se conoce la concentración de una sola de las tres sustancias, entonces el sistema se determina así por completo.

Mas si del exterior se introduce en el sistema un exceso de $NH_3$ o de HCl; es decir, si se viola su correlación equimolecular, el sistema se hace bicomponente. Entonces el $NH_4Cl$ y el $NH_3$ o el $NH_4Cl$ y el HCl serán, según qué sustancia se introduce complementariamente en el sistema, los componentes.

De este mismo modo puede resultar que el sistema formado de tres sales y agua, tiene cinco partes integrantes, si la solución de las sales es saturada y todas éstas se precipitan, pero cuatro componentes (tres sales y agua). En efecto, si tenemos el sistema compuesto por $NaCl$, $K_2SO$ , $KCl$ y $H_2O$. Es evidente que debido a la reacción de intercambio se forma una parte integrante más, $Na_2SO_4$ ($2NaCl + K_2SO \rightleftharpoons Na_2SO_4 + 2KCl$) que es capaz para la existencia independiente fuera del sistema. Sin embargo, en la composición de cada fase entran tres sales ($NaCl$, $K_2SO_4$, $KCl$) y el agua.

Examinando estos ejemplos, se puede hacer la conclusión de que el *número de componentes, de los cuales se forma el sistema dado, es igual al número de partes integrantes del sistema menos el número de reacciones posibles.* Analíticamente esto se expresa del siguiente modo:

$$k = p - r,$$

donde $k$ es el número de componentes;
$p$ es el número de partes integrantes;
$r$ es el número de reacciones.

*Ejemplo.* Examinemos el sistema compuesto por oxígeno e hidrógeno, aislado del espacio circundante (fig. 39). La temperatura del sistema es cerca de




Fig. 39. Ejemplo de sistema aislado hidrógeno-oxígeno

2000° C. A esta temperatura transcurre la reacción de formación de agua en forma gaseosa:



$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$$

De este modo, el sistema tiene tres partes integrantes: $H_2$, $O_2$ y $H_2O$ ($p = 3$). Puesto que en el sistema puede transcurrir una sola reacción ($r = 1$), este sistema es bicomponente:

$$k = 3 - 1 = 2.$$

Después de haber conocido el método de cálculo del número de componentes, es fácil pasar a la determinación del propio concepto de componente. *Llámanse componentes independientes o componentes del sistema las sustancias individuales, el menor número de las cuales es necesario y suficiente para la formación de todas las fases del sistema dado.* Las sustancias simples y los compuestos químicos se toman por sustancias individuales.

## § 38. Grado de libertad termodinámico y regla de las fases

El grado de libertad termodinámico (en forma abreviada denominado simplemente grado de libertad y designado por la letra F) es el parámetro arbitrariamente variable del sistema. Además, esta variación debe ocasionar la variación del número o de la naturaleza de las fases del sistema dado.

*El número de parámetros de estado variables arbitrariamente sin perturbar el equilibrio de fase, se denomina número de grados de libertad o su varianza.*

Supongamos que cierto sistema de un solo componente se caracteriza por los parámetros determinados: temperatura $T$, presión $p$ y volumen $V$; estos parámetros estan relacionados entre sí por la ecuación de estado: $f(p, V, T) = 0$. Entonces dos parámetros de los tres enumerados serán independientes, y uno, dependiente. En otras palabras, nos proponemos arbitrariamente dos parámetros, y el propio sistema determina el tercero.

Si el sistema consta sólo de una fase gaseosa, entonces es posible variar arbitrariamente (permaneciendo el sistema en este mismo estado gaseoso) ambos parámetros independientes, por ejemplo, la temperatura y la presión. Esto corresponde al hecho de que el sistema tiene dos grados de libertad, es decir, es bivariante.

Si en el sistema se tiene el equilibrio líquido $\rightleftarrows$ vapor, entonces, sin perturbarlo se puede variar un solo parámetro, ya que uno de los de la ecuación de estado $f(p, V, T) = 0$ se hace fijo, en vista de que el valor sobre el líquido es saturado. En otras palabras, tres parámetros (temperatura $T$, presión $p$ y volumen $V$) están relacionados con dos ecuaciones: con la ecuación de estado y con la ecuación de transformación de estado:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Q}{T\Delta V},$$

donde $Q$ es el calor de transformación latente (en el caso dado, el de vaporación), $\Delta V$ es la variación del volumen con esta transformación.

En este caso el sistema es monovariante.

*El número de grados de libertad para cada sistema se determina por la diferencia entre el número de parámetros del sistema dado y el número de ecuaciones que ligan estos parámetros.*

Ahora pasemos al examen de la correlación básica de la teoría sobre las fases, denominada regla de las fases.

Examinemos algún sistema de dos fases de un solo componente, por ejemplo, el sistema agua $\rightleftarrows$ vapor, ambas fases del cual se encuentran en equilibrio a cierto valor de la presión y de la temperatura. Supongamos que una de las fases (agua) tiene los siguientes valores específicos o molares del volumen, de la entropía, de la entalpía y del potencial isobárico: $V_1$, $S_1$, $H_1$ y $G_1$. La otra fase

(vapor de agua) se caracteriza por otros valores de las mismas magnitudes: $V_2$, $S_2$, $H_2$ y $G_2$.

Supongamos que se ha transmitido al sistema la cantidad de calor $dQ$ tal, que cierta cantidad de sustancia se transfiere de una a otra fase (de la líquida a la de vapor).

Según el segundo principio de la termodinámica:

$$dQ = T (S_2 - S_1)\, dm, \tag{346}$$

donde $dm$ es cierta cantidad de sustancia.

La variación de la entalpía es

$$dH = (H_2 - H_1)\, dm, \tag{347}$$

En este caso puede realizarse trabajo, digamos, del levantamiento del émbolo, si el sistema está separado del medio circundante con ayuda del cilindro con émbolo:

$$dA = p (V_2 - V_1)\, dm. \tag{348}$$

Según el primer principio de la termodinámica:

$$dQ = dU + dA. \tag{349}$$

Por eso tenemos

$$T (S_2 - S_1)\, dm = (H_2 - H_1)\, dm + p (V_2 - V_1)\, dm, \tag{350}$$

de donde, simplificando $dm$ y abriendo paréntesis, obtenemos

$$H_1 - TS_1 + pV_1 = H_2 - TS_2 + pV_2; \tag{351}$$

pero ya que $H - TS + pV = G$ (donde $G$ es el potencial isobárico), entonces la ecuación obtenida (351) se puede escribir de la siguiente manera:

$$G_1 = G_2. \tag{352}$$

De ese modo, si dos fases del sistema de un solo componente se encuentran en equilibrio, entonces sus potenciales isobáricos específicos o molares son iguales.

El número de grados de libertad termodinámicos se determina en el sistema examinado por medio del siguiente cálculo: número de parámetros es tres, número de ecuaciones que relacionan estos parámetros es dos (ecuación de transformación de estado e igualdad de los potenciales isobáricos de dos fases). Por consiguiente, el sistema es monovariante.

Ahora hacemos el siguiente paso y examinamos el sistema que tiene $y$ fases y contiene $k$ componentes. Para simplificar los razonamientos supongamos que cierta cantidad de cada componente se encuentra en cada fase.

El estado de la fase individual se describe por la ecuación $\psi = (p, V, T) = 0$. Introduciendo en lugar del volumen su magnitud

inversa, la concentración $C = \frac{1}{V}$, obtenemos la ecuación de estado en esta forma $\varphi = (p, C, T) = 0$.

Ya que nuestros razonamientos se refieren a un solo sistema, entonces la presión ($p$) y la temperatura ($T$) son iguales para todas las fases, es decir, para todas se tienen dos parámetros comunes ($p$ y $T$).

Si cada componente se encuentra en cada fase, entonces para un componente tenemos, de ese modo, $y$ concentraciones ($C_1$, $C_2$, $C_3$, ..., $C_y$) en todas las fases, y para $k$ componentes tenemos $k_y$ concentraciones. En total, para el sistema examinado tenemos el número de parámetros $2 + k_y$ (dos parámetros $p$ y $T$ y $k_y$ concentraciones).

Ahora calculemos el número de ecuaciones que relacionan estos parámetros. Para cada fase tendremos la ecuación de estado:

$$\varphi (p, T, C_1, C_2, C_3, \ldots, C_k) = 0. \qquad (353)$$

En total, hay $y$ estas ecuaciones, es decir, lo mismo, como fases. El equilibrio en el sistema de muchos componentes se caracteriza por la igualdad de los potenciales químicos $\mu$ de los componentes en todas las fases. Por eso, para cada componente tenemos más $y - 1$ ecuaciones complementariamente.

Así, cuatro fases tendrán tres ecuaciones de potenciales químicos:

$$\mu^{(1)} = \mu^{(2)}; \quad \mu^{(2)} = \mu^{(3)}; \quad \mu^{(3)} = \mu^{(4)}. \qquad (354)$$

Desde luego, la primera fase puede estar en contacto también con la cuarta fase y entonces será válida la ecuación $\mu(^1) - \mu(^2)$; pero ésta no será independiente, ya que se deduce de las anteriores.

En total, para $k$ componentes obtenemos $k (y - 1)$ de estas ecuaciones. Ahora bien el número total de ecuaciones es $y + k (y - 1)$. Según la definición dada en la parte anterior, el número de grados de libertad del sistema ($F$) es igual a la diferencia entre el número de parámetros y el número de ecuaciones que relacionan estos parámetros:

$$F (2 + k_y) - [y + k (y - 1)]. \qquad (355)$$

Abriendo los paréntesis, obtenemos:

$$F = k - y + 2, \qquad (356)$$

*es decir, el número de grados de libertad es igual a la diferencia entre el número de componentes y el número de fases más dos.*

La ecuación obtenida representa la regla de las fases en su formulación clásica. Precisamente en este aspecto se emplea para el análisis de la mayoría de los sistemas físico-químicos.

Como se ve de la deducción de esta ecuación, el dos surgió a causa de la suposición aceptada por nosotros, de que en el estado

de equilibrio pueden influir sólo dos parámetros: temperatura y presión. Aunque tienen lugar unos casos cuando en el equilibrio pueden ejercer influencia también otros parámetros. En estos casos el dos se cambia por el número correspondiente de parámetros $f$, capaces de ejercer influencia en el equilibrio del sistema. Tomando en consideración este hecho, se puede escribir la regla de las fases en aspecto más general:

$$F = k - y + f. \quad (357)$$

En los sistemas metálicos uno de los parámetros, por ejemplo, la presión, en condiciones prácticas varía en límites tan pequeños que esto no ejerce influencia esencial en los procesos y transformaciones en las aleaciones. Por lo tanto, la regla de las fases aplicada a las aleaciones metálicas se escribe por la ecuación

$$F = k - y + 1, \quad (358)$$

en la cual la unidad corresponde al único parámetro (temperatura) capaz de provocar variación del equilibrio de fase.

En ciertos casos (por ejemplo, siendo iguales las concentraciones de algún componente en dos fases) en el sistema examinado surgen las condiciones que permiten obtener ecuaciones complementarias para la definición del sistema. Las ecuaciones complementarias que relacionan los parámetros del sistema, disminuyen su varianza en tantas unidades, en cuantas se ha aumentado el número de ecuaciones que caracterizan este sistema.

La ausencia de uno o de varios componentes en una de las fases no ejerce influencia en el número de grados de libertad, ya que el número de los parámetros que caracterizan el sistema y el número de ecuaciones, cambian en un mismo número y, por consiguiente, la diferencia entre éstos, la que es varianza del sistema, queda sin variación.

Por ejemplo, determinemos la varianza del sistema bicomponente (sal + agua) que consta de cuatro fases: sal $\rightleftarrows$ hielo $\rightleftarrows$ solución saturada $\rightleftarrows$ vapor (véase la fig. 38, *b*). Número de componentes del sistema es $k = 2$. Número de fases que constituyen el sistema es $y = 4$. Parámetros capaces de variar el estado de equilibrio son temperatura y presión, es decir, $f = 2$. Sustituyendo los valores encontrados en la ecuación (358), obtenemos:

$$F = k - y + f = 2 - 4 + 2 = 0.$$

El sistema de dos componentes compuesto por cuatro fases, tiene cero grado de libertad, es decir, es un sistema invariante. Esto significa que el equilibrio entre cuatro fases en un sistema de dos componentes puede realizarse sólo con valores de la temperatura y de la presión determinados rigurosamente.

## § 39. Estructura geométrica de los diagramas de estado

*Como ya fue señalado, el estado del sistema se describe por* las ecuaciones del tipo $\varphi(p, C, T) = 0$.

Los valores numéricos de los parámetros del sistema para cada caso concreto determinan la posición de cierto punto en el sistema de coordenadas tridimensional $C$, $p$, $T$ (fig. 40). Cada punto tomado en este sistema de coordenadas, caracteriza un estado determinado del sistema. Por ejemplo, el punto $a$ en la fig. 43 corresponde al estado del sistema con los parámetros $p_1$, $C_1$ y $T_1$. Se convino en denominar este punto, representativo o figurativo del sistema dado.

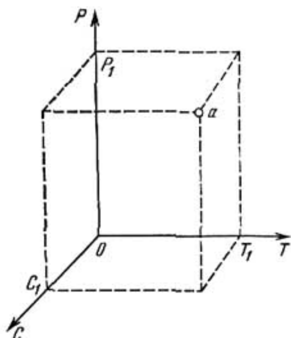



Fig. 40. Sistema de coordenadas para la determinación del estado del sistema

Sin embargo, en la práctica no hay necesidad de emplear cada vez el espacio tridimensional; es suficiente determinar sólo dos parámetros, ya que el tercero se determina de la ecuación $\varphi(P, C, T) = 0$, es decir, en otras palabras, para la definición unívoca del estado del sistema es suficiente determinar la posición del punto representativo en el sistema de coordenadas bidimensional, por ejemplo, $p$ y $T$ o $C$ y $T$. Esta imagen gráfica de la ecuación de estado del sistema lleva la denominación de *diagrama de estado.*

Es importante advertir que, a pesar del uso amplio de las ecuaciones de estado de los sistemas en equilibrio, no conocemos las verdaderas ecuaciones de estado. Todos los intentos de encontrar la expresión matemática de la ecuación de estado dan fórmulas muy *voluminosas que, además, raramente se justifican en los sistemas* reales.

Desde este punto de vista los diagramas de estado adquieren enorme interés. Con su ayuda obtenemos la posibilidad de representar claramente, basándonos en los datos experimentales, la relación verdadera entre los parámetros físico-químicos que determinan el estado del sistema en forma de figuras geométricas.

Capítulo VIII

# SISTEMAS MONOCOMPONENTES Y BICOMPONENTES

## § 40. Sistemas monocomponentes y alotropía (polimorfismo)

Como ejemplo de sistema monocomponente puede servir no sólo cualquier sustancia simple, sino también el compuesto químico que posee composición rigurosamente determinada en todos los estados físicos. Es importante que determinada sustancia química individual constituye el sistema. En la fig. 41 se representa esquemáticamente, es decir, para la mayor claridad sin observancia de escala, el

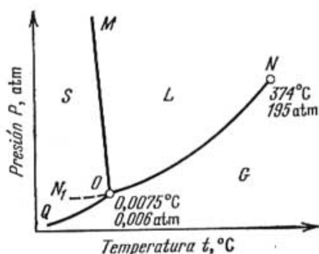



Fig. 41. Esquema del diagrama de estado del agua en las coordenadas presión-temperatura

diagrama de estado del agua en la zona de las presiones bajas. Las curvas $OQ$, $OM$ y $ON$ dividen el diagrama de estado, representado en las coordenadas $P$ y $t$, en tres campos. Estos campos son un conjunto de puntos, cada uno de los cuales señala determinado estado físico. El campo $S$ corresponde al estado cristalino, el $L$, al líquido y el $G$, al gaseoso. Todos los puntos en el diagrama, pertenecientes a uno u otro campo, responden al estado monofásico y, según la regla de las fases ($F = k - y + 2 = 1 - 1 + 2 = 2$), poseen dos grados de libertad. Esto significa que la variación simultánea de la presión y de la temperatura no provoca el surgimiento de otras fases en los límites del campo dado.

La línea $ON$ representa el límite entre el campo $L$ y el campo $G$. A causa de esto cualquier punto de la línea $ON$ corresponde al estado de equilibrio entre el líquido y el vapor:



$$L \rightleftarrows G.$$

En vista de que en equilibrio se encuentran dos fases (líquido y vapor), entonces, según la regla de las fases ($F = k - y + 2 = 1 - 2 + 2 = 1$), el sistema posee un solo grado de libertad. Esto significa que sin perturbar el equilibrio de fase en la línea $ON$, se puede variar arbitrariamente sólo uno de los parámetros. Para que

*la elevación arbitraria de la temperatura no provoque la desaparición* del líquido, es necesario aumentar la presión en una magnitud determinada. Mas si se disminuye arbitrariamente la presión en el sistema, entonces para conservar el equilibrio de fase es necesario disminuir también la temperatura [véase ecuaciones (170) y (172) en la *pág.* 84].

Es fácil ver que la línea *ON* expresa simultáneamente la dependencia de la presión de los vapores saturados en función de la temperatura. Además, *la línea ON expresa la dependencia de la temperatura de ebullición en función de la presión externa.* En relación con esto la línea *ON* recibió la denominación de *curva de evaporación.*

La curva de ebullición se interrumpe en el punto $N$, ya que a temperaturas superiores a 374° C ninguna presión puede transformar el vapor en líquido. Este punto del diagrama recibió la denominación de punto crítico de ebullición, y sus parámetros (para el agua $t = 374°$ C y $p = 195$ atm), de *parámetros críticos.*

La línea *OM* es un conjunto de puntos correspondientes al equilibrio bifásico entre el estado sólido y líquido:



$$L \rightleftarrows S.$$

Al igual que cualquier otro equilibrio bifásico en el sistema monocomponente, el equilibrio $L \rightleftarrows S$ posee un grado de libertad, lo que corresponde a un parámetro arbitrariamente variable. Esta situación se analizó en detalles para el caso de equilibrio del vapor y del *líquido [véase también las ecuaciones (170) y (173) en la pág. 84].*

La línea *OM* puede denominarse *curva de fusión*, ya que representa la dependencia de la temperatura de fusión en función de la presión externa.

Es fácil ver que en el caso del agua el aumento de la presión desplaza la temperatura de fusión hacia el lado de las temperaturas más bajas. Sin embargo, esto está relacionado con el comportamiento anómalo del agua: su densidad en el estado sólido es menor que en estado *líquido. Generalmente, la curva de fusión describe la elevación* de la temperatura de fusión con el aumento de la presión externa. Se debe advertir que la presión influye en la temperatura de fusión no tan visiblemente, como en la temperatura de ebullición; esto refleja el hecho de que la curva de evaporación resulta siempre considerablemente más pendiente, que la curva de fusión. La curva de fusión en la mayoría de los casos ocupa casi la posición vertical. Se logró observar experimentalmente la curva de fusión hasta muy altas temperaturas, pero el punto crítico no fue descubierto.

La línea *OQ* es la *curva de sublimación.* Los puntos de esta línea corresponden al estado de equilibrio entre las fases sólida y gaseosa:



$$S \rightleftarrows G.$$

Este equilibrio también posee sólo un grado de libertad, es decir, permite variar independientemente sólo uno de los parámetros $p$ o $t$ [véase las ecuaciones (170) y (171) en la pág. 84].

Además de la representación del conjunto de puntos, correspondientes al equilibrio bifásico $S \rightleftarrows G$, la línea $OQ$ también caracteriza la dependencia de la presión del vapor sobre la sustancia sólida en función de la temperatura. Al mismo tiempo dicha línea muestra la influencia de la presión externa sobre la temperatura de sublimación. La línea $OQ$ en el diagrama de estado del agua está dispuesta en la zona de presiones muy pequeñas, pero, como se puede deducir de la inclinación de la curva, la temperatura de sublimación es muy sensible a la magnitud de la presión externa. La dependencia de la temperatura de sublimación a presiones ultrabajas no se estudió, pero teóricamente se puede suponer que la curva de sublimación, si no se forman nuevas fases, tiene su origen en el punto del cero absoluto.

Las líneas $ON$, $OM$ y $OQ$ tienen un punto común $O$, denominado *punto triple*. Este corresponde al estado del sistema, en el cual el vapor, el líquido y los cristales se encuentran en equilibrio. Según la regla de las fases el número de grados de libertad de este sistema es igual a cero, ya que $F = k - y + 2 = 1 - 3 + 2 = 0$.

Esto significa que la existencia de tres fases puede durar un tiempo indeterminado sólo con valores determinados y rigurosamente constantes de los parámetros. Para el agua estos parámetros son $t = 0{,}0075°$ C y $P = 4{,}579$ mm Hg $= 0{,}006$ atm.

Entre las líneas trazadas en el diagrama de estado aún no hemos estudiado la $ON_1$ que es la continuación de la curva de ebullición. El sentido físico de la línea $ON_1$ consiste en que ésta representa la dependencia de la presión del vapor saturado sobre el líquido sobreenfriado. El líquido a la temperatura más baja que el punto triple, es una fase metastable, por eso, como se ve del diagrama de estado, la presión del vapor sobre él es mayor que sobre la fase sólida, estable a estas temperaturas.

Hemos examinado el diagrama de estado del agua. Sin embargo, la mayoría de los diagramas de estado de los sistemas de un solo componente, incluso el diagrama de estado del agua en la zona de las presiones altas, resultan más complejos. La causa de esto se oculta en el fenómeno del polimorfismo, propio a muchísimas sustancias. Detengámonos más detalladamente en este fenómeno.

La *alotropía* (del griego: «otra forma») de los elementos químicos y el *polimorfismo* (del griego: «multiformidad») de los compuestos químicos son fenómenos ligados con la capacidad de las sustancias de existir en las diferentes modificaciones cristalinas. Las modificaciones cristalinas se distinguen por sus propiedades físicas, a pesar de la identidad de las propiedades químicas de las sustancias, a causa de la disposición espacial diferente de las partículas de estas últimas.

La sustancia simple conocida por todo el mundo, azufre, puede tener dos modificaciones cristalinas: la rómbica y la monoclínica. Sin embargo, no se debe pensar que la existencia de ambas modificaciones es igualmente probable. La probabilidad de la formación de una

u otra modificación se determina por las condiciones, en las cuales *se encuentra la sustancia dada, y en una serie de casos, por las condiciones* de enfriamiento.

Suponiendo que cierta sustancia $A$ existe en dos modificaciones $\alpha$ y $\beta$, investigamos la variación de la presión de los vapores sobre cada una de éstas con la variación de la temperatura.

En el diagrama, citado en la fig. 42, la curva $ab$ describe la variación de la presión del vapor saturado de la modificación $\alpha$ con la temperatura; en otras palabras, es la curva de equilibrio entre el estado sólido y el vapor. Lo mismo ataña a la curva $cd$ que presenta la variación de la presión del vapor saturado de la modificación $\beta$. Como se puede ver en este diagrama, la presión del vapor de la modificación $\beta$, a la temperatura $t_1$ más baja que cierta temperatura $t_0$, es mayor,

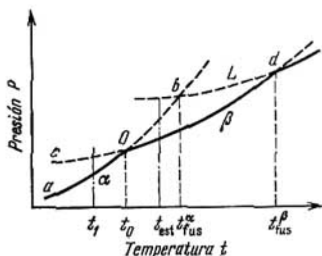



Fig. 42. Esquema de equilibrio vapor ⇄ cuerpo sólido en presencia de diferentes modificaciones cristalinas (sustancias enantiotrópicas)

que la presión del vapor de la modificación $\alpha$, es decir, la modificación $\beta$ será menos estable que la modificación $\alpha$ y, por consiguiente, tendrá lugar la transformación de la sustancia de la modificación $\beta$, si ésta aún presenta, en la modificación $\alpha$; $\beta \rightarrow \alpha$.

Esta transición se presenta como la evaporación de la modificación $\beta$, la presión de vapor sobre la cual es alta, y la condensación de los vapores en partículas de la modificación $\alpha$, la presión sobre las cuales es más baja.

A medida del aumento de la temperatura la diferencia de las presiones de vapor de las modificaciones $\alpha$ y $\beta$ se hace cada vez menor y en cierto punto $O$ a la temperatura $t_0$ estas presiones se hacen iguales (las curvas se intersecan). De este modo, en el estado definido por el punto $O$, termodinámicamente es igualmente probable la existencia de ambas modificaciones. Por consiguiente, el punto $O$ es un punto de transición mutua $\alpha \rightleftharpoons \beta$.

Con el siguiente aumento de la temperatura la presión del vapor saturado para la modificación $\alpha$ se hace mayor, que para la modificación $\beta$, y por eso, cuando $t_2 > t_0$, se hace inestable la modificación $\alpha$. Sin embargo, es necesario señalar que las modificaciones inestables pueden existir muy largo tiempo, si al lado no hay una modificación más estable que en este caso juega el papel de estopín.

Así pues, en estado sólido la modificación α es estable por debajo de la temperatura $t_0$, la modificación β, por encima de la temperatura $t_0$.

La curva *bd* representa la dependencia de la presión de vapor por encima del líquido, por eso el punto *b* corresponde al punto de fusión de la modificación α ($t^{\alpha}_{fus}$), y el punto *d*, al de la modificación β ($t^{\beta}_{fus}$).

Las sustancias, en cuyos diagramas de estado se tienen los puntos *de transición de una modificación a otra*, recibieron la denominación

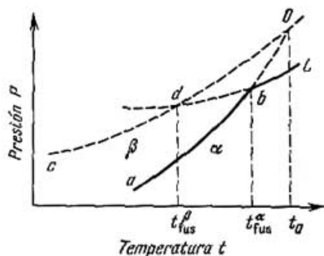



Fig. 43. Esquema del equilibrio vapor ⇌ cuerpo sólido en presencia de diferentes modificaciones cristalinas (*sustancia monotrópica*)

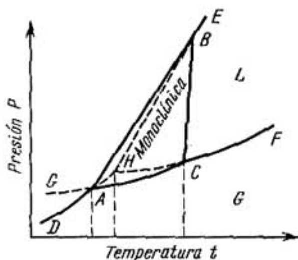



Fig. 44. Esquema del diagrama de estado del azufre (parámetros de los puntos *A*, *B*, *C* y *H* se dan en el *texto*)

de sustancias enantiotrópicas. De ejemplo sirven azufre, hierro, *titanio, nitrato de amonio*, etc.

Entre tanto, para un gran grupo de sustancias no existen esta temperatura y esta presión, con las cuales se puede observar la transformación de una modificación cristalina en otra. Estas sustancias *monotrópicas* son fósforo, carbono, carbonato de calcio, sulfuro mercúrico, etc.

En la fig. 43 se presenta el diagrama de estado, en el cual se trazan las curvas de la dependencia entre la presión del vapor y temperatura para la modificación α (la curva *ab*) y la modificación β (la curva *cd*) de una sustancia monotrópica. Como se ve en el diagrama estas curvas se cruzan a la temperatura que se encuentra sobre el punto de fusión de la sustancia cuando ésta ha perdido todos los indicios del estado cristalino. Pues, las sustancias monotrópicas tienen sólo punto de transición imaginario de las modificaciones existentes. La modificación α es estable a todas las temperaturas más bajas que la de fusión, y la *modificación β no tiene intervalo de temperatura de estabilidad.*

Como regla, en el momento de formación de alguna sustancia que tiene varias modificaciones cristalinas, al principio se forman las *menos estables que después se transforman* en las más estables.

El diagrama de estado del azufre es un ejemplo de sistema de un componente, en el cual tiene lugar transformación polimorfa. El exa-

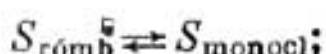
men de este diagrama (fig. 44) permite aclarar las condiciones de formación de las fases rómbica, monoclínica líquida y gaseosa del azufre. Las curvas citadas en el diagrama caracterizan:

la curva $DA$, la variación de la presión de vapor sobre el azufre rómbico en dependencia de la temperatura;

la curva $AC$, la variación de la presión de vapor sobre azufre monoclínico en dependencia de la temperatura;

la curva $CF$, la dependencia de la presión de vapor sobre el azufre líquido de la temperatura;

la curva $AB$, la influencia de la presión sobre la temperatura de transición



$$S_{\text{rómb}} \rightleftarrows S_{\text{monocl}};$$

la curva $CB$, la variación de la temperatura de fusión del azufre monoclínico con la presión;

la curva $BE$, la variación de la temperatura de fusión del azufre rómbico con la presión.

El azufre líquido se puede sobreenfriar hasta por debajo del punto de fusión, y el azufre rómbico, sobrecalentar por encima del punto de transformación en azufre monoclínico. Por eso las curvas $DA$, $CF$ y $BE$ pueden ser continuadas dentro del campo de estabilidad del azufre monoclínico ($ABC$). Sentido físico de la continuación de las curvas:

$AH$ es la curva de la presión de vapor sobre el azufre rómbico sobrecalentado;

$CH$ es la curva de la presión de vapor sobre el azufre líquido sobreenfriado;

$BH$ es la curva de fusión del azufre rómbico sobrecalentado.

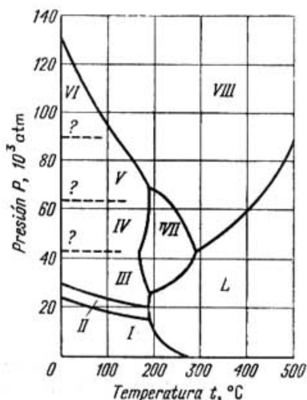



Fig. 45. Diagrama de estado del bismuto

En este mismo diagrama se representan los puntos triples que responden a los equilibrios nonvariantes de las siguientes fases:

$A$ (95,5°C, 0,004 mm Hg), azufre rómbico ⇄ ⇄ azufre monoclínico ⇄ vapor;

$B$ (151° C, 1288 atm), azufre rómbico ⇄ ⇄ azufre monoclínico ⇄ azufre líquido;

$C$ (119,3° C, 0,02 mm Hg), azufre monoclínico ⇄ ⇄ azufre líquido ⇄ vapor;

$H$ (112,8°C, 0,01 *mm* Hg), *azufre rómbico sobrecalentado* ⇄ ⇄ azufre líquido sobreenfriado ⇄ vapor.

En la fig. 45 se muestra un ejemplo del diagrama de estado del sistema de un componente, más complejo. El bismuto existe a la presión de 1 *atm sólo en una forma alotrópica (designada por I), que* tiene red cristalina romboédrica. Sin embargo, el aumento de la presión conduce al surgimiento de siete formas alotrópicas más (designadas por las cifras de II a VIII). Los límites de las zonas de fases insuficientemente estudiados se muestran con trazos.

## § 41. Sistemas binarios

Los sistemas físico-químicos en la composición de los cuales entran sólo dos componentes se denominan binarios. Estos componentes pueden ser tanto sustancias simples, como diferentes compuestos químicos. La correlación entre los componentes es capaz de variar en grado considerable las propiedades del sistema. Esto significa que para la definición unívoca de estado del sistema en el caso dado son *necesarios los parámetros siguientes:* $P$, $T$, $C_1$ y $C_2$, donde $C_1$ y $C_2$ *son* las concentraciones de los componentes que constituyen el sistema. En relación con esto la ecuación de estado del sistema binario tiene la siguiente forma:

$$\varphi (p, T, C_1, C_2) = 0.$$

*Es evidente que si se determinan tres parámetros, entonces el* cuarto se determina de la ecuación de estado, y el diagrama de estado puede ser construido en el sistema de coordenadas de tres ejes. Para este fin es más cómodo hacer uso de las coordenadas $p$, $C$ y $T$.

Durante el estudio de las temperaturas de fusión y las de transformación de fase de algunos sistemas binarios, especialmente en el caso de diferentes sistemas metálicos y de escoria, se puede considerar, sin error sustancial, la presión constante, y por consiguiente, *limitarse a la construcción del diagrama en las coordenadas* $C$ y $T$.

En la fig. 46 se representan los ejes de coordenadas que se emplean generalmente para la construcción de estos diagramas. El eje de abscisas que es eje de las concentraciones, se representa como un segmento cuya longitud se toma por 100%. Los extremos de este segmento corresponderán a los componentes puros, es decir, 100% de $A$ y 100% de $B$, si el sistema se constituye de los componentes $A$ y $B$. Cualquier punto insertado en el segmento lo divide en las partes *que cuantitativamente caracterizan la composición química de* la aleación. Así, el punto $C_1$ muestra que en la aleación se contiene 60% de $B$ (segmento $C_1A$) y 40% de $A$ (segmento $C_1B$). A menudo en el eje de concentraciones se traza sólo la cantidad de uno de los

componentes, ya que la cantidad del otro se encuentra fácilmente por la diferencia.

Es necesario prestar atención que el eje de las concentraciones puede ser graduado de diferente modo: en % (en peso), en % (at) o en % (mol), en fracciones (en peso), en fracciones atómicas o molares, etc.

La transformación más corriente de % (en peso) a % (at) y viceversa puede realizarse con ayuda de las fórmulas:

$$\varkappa_A = \frac{100\lambda_A}{\lambda_A + \lambda_B \frac{M_A}{M_B}}; \quad \varkappa_A + \varkappa_B = 100 \tag{359}$$

y

$$\lambda_A = \frac{100 M_A}{\left(\frac{100}{\varkappa_A} - 1 + \frac{M_A}{M_B}\right) B}; \quad \lambda_A + \lambda_B = 100, \tag{360}$$

donde $\varkappa_A$ y $\varkappa_B$ en % (at) y $\lambda_A$ y $\lambda_B$ en % (en peso) de los componentes $A$ y $B$ con masa atómica o molecular $M_A$ y $M_B$, respectivamente.

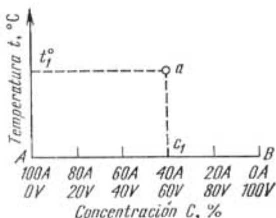



Fig. 46. Ejes de coordenadas, que se emplean para representar los diagramas de estado de los sistemas binarios

El eje de ordenadas es eje de las temperaturas. Las escalas admitidas son: la internacional centígrada o escala de Celsius (°C) y la absoluta termodinámica o escala de Kelvin (K). Sin embargo, también se emplean y otras escalas: la de Réaumur (°R), la de Fahrenheit (°F) y la Rankine (°Ra). La correlación entre los grados de las diferentes escalas es la siguiente:

$$1° \text{ C} = 0{,}8° \text{ R} = 1{,}8° \text{ F} = 1 \text{ K} = 1{,}8° \text{ Ra};$$
$$1° \text{ R} = 1{,}25° \text{ C} = 2{,}25° \text{ F} = 1{,}25 \text{ K} = 2{,}25° \text{ Ra};$$
$$1° \text{F} = 0{,}556° \text{ C} = 0{,}445° \text{ R} = 0{,}556 \text{ K} = 1° \text{ Ra}.$$

Cualquier punto en el diagrama de estado es portador de un sentido físico determinado. Así, el punto representativo $a$ (fig. 48) muestra que la aleación del compuesto $C_1$ (40% de $A$ y 60% de $B$) se encuentra a la temperatura $t_1^\circ$. Sin embargo, en el diagrama de estado se trazan solamente los puntos que caracterizan los procesos de fusión o de solidificación, transformaciones de fase y así sucesivamente. Las líneas que unen estos puntos llevan denominaciones determina-

das. Así, la línea que representa el conjunto de puntos del principio de la cristalización, se denomina *curva del líquido*; por encima de la curva del líquido las aleaciones se encuentran en estado líquido monofásico. Las líneas, bajo las cuales la aleación se encuentra en estado sólido, se denominan *curvas del sólido*.

Para analizar y comprobar la corrección de la construcción de los diagramas de estado se usa ampliamente la regla de las fases que para el caso dado se escribe en la forma siguiente:

$$F = k - y + 1,$$

en vista de que uno de los dos parámetros variables (precisamente, la presión) se toma constante.

La regla de las fases permite predecir con anticipación que en el *sistema binario el número máximo de fases que están en equilibrio*, es igual a tres ($y = k - F + 1 = 2 - 0 + 1 = 3$), ya que la varianza del sistema no puede ser menor que cero. En otras palabras, el equilibrio trifásico en el sistema binario es invariante.

El equilibrio de dos fases en un sistema binario es monovariante ($F = k - y + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$). El equilibrio monofásico de este sistema es bivariante. Esto significa que la presión que nosotros tomamos por parámetro invariable, también habría sido posible cambiar sin perturbar el equilibrio de fase.

## § 42. Principios del análisis térmico

Si durante el enfriamiento de un sistema físico-químico no tiene lugar alguna transformación que vaya acompañada con desprendimiento o absorción de calor, entonces la temperatura va disminuyéndo continuamente. La representación gráfica de los resultados del

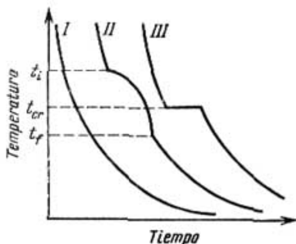



Fig. 47. Tipos diferentes $I$, $II$, $III$) de las curvas de enfriamiento ($t_{er}$ y $t_1$ son las temperaturas del principio y del final de la transformación; $t_f$ es *a temperatura de cristalización*

proceso en las coordenadas tiempo de enfriamiento—temperatura, da en este caso la curva para la cual es característica la variación continua del ángulo de inclinación de la tangente al eje de abscisas (curva $I$ en la fig. 47).

Sin embargo, la continuidad en el curso de la curva de enfriamiento se interrumpe, si en el sistema tiene lugar alguna transforma-

ción que vaya acompañada con efecto térmico. Entonces pueden haber dos casos: el calor extraído se compensa completamente con el calor que se desprende en el proceso de la transformación dada (transformación invariante) y el calor extraído se compensa sólo parcialmente (transformación monovariante).

En el primer caso, mientras transcurre el proceso, a pesar de la extracción de calor, la temperatura permanece constante y en la curva de enfriamiento surge un trazo horizontal que responde a la temperatura de la transformación correspondiente (curva *III*). La magnitud del trazo horizontal de la curva se determina por una serie de factores. Con todas las demás condiciones iguales la magnitud del trazo será tanto mayor, cuanto mayor sea el calor de transformación y la masa del sistema dado; con el aumento de la velocidad de enfriamiento el trazo va disminuyéndo.

En el segundo caso la temperatura de transformación no permanecerá constante y el calor que se desprende altera sólo un poco la suavidad de enfriamiento en la zona de las temperaturas, correspondientes al intervalo de la transformación dada (curva *II*).

El contenido del método térmico del análisis es la determinación de las temperaturas de transformaciones a base del estudio de las curvas de enfriamiento (o calentamiento) de los sistemas físicoquímicos.

En la construcción de los diagramas de fusibilidad se usan ampliamente las curvas de enfriamiento, obtenidas con el paso de los sistemas de la zona de estado líquido a la de estado sólido. La transición del estado líquido al sólido, cristalización, es transformación exotérmica, cuya temperatura se determina en el caso dado. En este proceso en lugar de la acumulación desordenada de las moléculas del líquido que se mueven caóticamente, ligadas débilmente entre sí*, se forma la estructura cristalina ordenada con posición fijada de los átomos en los nodos de la red cristalina espacial (los átomos tienen sólo los movimientos oscilatorios cerca de cierta posición determinada). De este modo, la reserva de energía interna del sistema en estado sólido resulta menor, que en el líquido, puesto que en estado sólido no hay el movimiento caótico de las moléculas. Precisamente este exceso de energía del estado líquido en comparación con el sólido se entrega por el sistema durante la cristalización en forma del calor de cristalización.

Se debe poner atención en la forma de las curvas de enfriamiento. Si en la sustancia a estudiar no tienen lugar transformaciones, entonces la convexidad de las curvas está dirigida hacia el eje del tiempo (ley del enfriamiento de Newton), es decir, a medida de la disminución de la diferencia de temperaturas entre la sustancia y el medio circundante disminuye la intensidad del enfriamiento. Con el des-

---

*) Las investigaciones muestran que también en los líquidos se tiene una ordenación cierta de las partículas en las zonas del orden de 10 a 20 Å (así denominada de orden próximo).

prendimiento de calor debido a la transformación en la sustancia, la curvatura disminuye y puede hacerse inversa.

No es difícil imaginar la forma de las curvas de calentamiento; son prácticamente simétricas a las curvas de enfriamiento.

Además de la variante simple examinada del análisis térmico se emplea el así denominado análisis térmico diferencial (método del ATD es su designación abreviada en la literatura especial). Si se desplazan en la fig. 47 las curvas *II* y *III* a la izquierda hasta la coincidencia de sus partes superiores con la curva *I*, entonces la divergencia entre estas curvas (según la vertical) corresponde a la diferencia de temperaturas de las muestras enfriadas simultáneamente, en una de las cuales no tiene lugar transformaciones. Prácticamente en el método del ATD se procede del siguiente modo: se mide la diferencia de temperaturas de dos muestras (sustancia a investigar) y se anota en el tiempo simultáneamente con el registro ordinario de la curva de enfriamiento. La inscripción diferencial permite fijar con gran sensibilidad el principio y el final de las transformaciones.

También se practica ampliamente la registración simultánea de varias propiedades de la sustancia durante el enfriamiento y calentamiento.

## § 43. Diagrama de estado del sistema con eutéctico simple

Supongamos que los dos componentes que forman un sistema son completamente solubles uno en otro en estado líquido y totalmente *insolubles en estado sólido; al solidificarse la aleación se descompone* en la mezcla de cristales de los componentes puros. Este sistema se caracteriza por el diagrama de estado con eutéctico simple (fig. 48).

Señalamos los siguientes elementos del diagrama: área que se encuentra situada sobre *aeb* es la zona monofásica del estado líquido *L*; las zonas *aep* y *beq*, son bifásicas $L + A$ y $L + B$; el área $ApqB$ es exclusivamente la zona del estado bifásico sólido $A + B$, con la particularidad de que a la izquierda del punto *e* la estructura de la aleación representa cristales primarios *A* y mezcla eutéctica $(A + B)$, y a la derecha del punto *e*, cristales primarios *B* y mezcla eutéctica $(A + B)$. Es necesario recordar que la mezcla eutéctica no es una fase independiente, sino sólo una mezcla dispersiva de dos fases, *A* y *B*.

La línea *aeb*, es la curva del líquido del diagrama. Más arriba de esta línea todas las aleaciones se encuentran en estado líquido homogéneo, más abajo, en estado bifásico: líquido y cristales primarios (*A* o *B*). *De ese modo, la transición del punto representativo* de la aleación a través de la curva del líquido corresponde al principio del proceso de cristalización, al surgimiento de los primeros cristales de la fase sólida.

La línea *peq* es la curva del sólido del diagrama. Durante el paso del punto representativo a través de la curva del sólido desaparecen

las últimas huellas de la fase líquida, y más abajo de ésta la aleación se encuentra en estado sólido.

El punto *e* que corresponde al estado de fundido saturado tanto en relación a los cristales de $A$, como a los de $B$, lleva la denominación de *punto eutéctico*. La composición correspondiente al punto *e*, se denomina eutéctica, y la horizontal trazada a través de este punto, *horizontal eutéctica.*

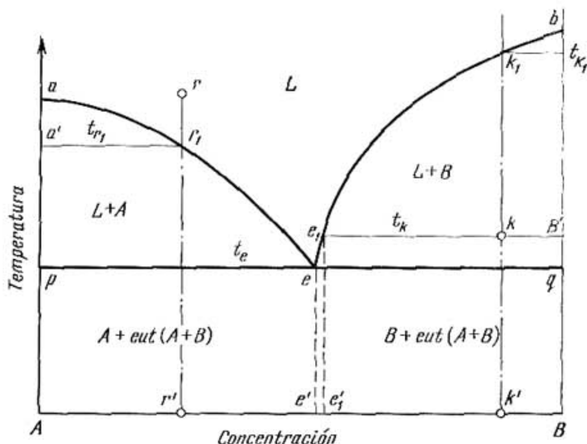



Fig. 48. Esquema del diagrama de estado del sistema con eutéctico simple

Si nosotros deseamos conocer la composición química de una u otra aleación (por ejemplo, la de la aleación $r$), entonces, bajando la perpendicular al eje de las concentraciones, obtenemos el punto $r'$ que nos muestra, que cantidad del componente $A$ (segmento $r'B$) y del componente $B$ (segmento $r'A$) se contiene en la aleación. En otras palabras:

$$\% \text{ de } A = \frac{r'B}{AB} 100\%; \quad \% \text{ de } B = \frac{r'A}{AB} 100\%$$

o

$$\frac{\% \text{ de } A}{\% \text{ de } B} = \frac{r'B}{r'A}$$

Con ayuda de los diagramas de estado pueden resolverse dos tipos de problemas: la determinación de la correlación cuantitativa de las fases en la aleación de composición química dada (aleación fásica) y la determinación de la composición química de las fases en equili-

brio en la aleación dada (composicion de fases). Examinemos los ejemplos de la solución de los problemas semejantes para la aleación del sistema con eutéctico simple.

Por ejemplo, si el estado del sistema se describe por el punto representativo $k$, entonces la cantidad relativa de las fases líquida y sólida a la temperatura $t_k$ será

$$\frac{\%\ \text{de}\ L}{\%\ \text{de}\ B}=\frac{kb'}{ke_1}\quad \text{o}\quad \frac{\%\ \text{de}\ L}{\%\ \text{de}\ B}=\frac{k'B}{k'e_1'}.$$

La correlación citada recibió la denominación de *regla de la palanca*. El trazo horizontal $e_1b'$ es parte de la isoterma que pasa a través del punto $k$, y lleva la denominación de la *línea de conexión*. Los extremos de la línea de conexión permiten determinar la composición de las fases (por el eje de las concentraciones), y los trazos de ésta, la composición de cada fase (por la regla de la palanca). El líquido a la temperatura $t_k$ tiene la composición determinada por el punto $e_1$, es decir, las cantidades de los componentes $A$ y $B$ en el líquido se encuentran en la siguiente correlación:

$$\frac{\%\ \text{de}\ A}{\%\ \text{de}\ B}=\frac{e_1'B}{e_1'A}.$$

Los cristales que se encuentran en equilibrio con este líquido, tienen composición: 0% de $A$ y 100% de $B$ (el punto $b'$ se proyecta al punto $B$).

Es fácil ver que cuanto más alta es la temperatura, tanto el líquido de la aleación $k'$ es más rico en componente $B$.

Si recurrimos a la aleación $r$, entonces descubrimos que en la zona bifásica el líquido se enriquece con componente $B$ no durante el aumento de la temperatura, sino durante su disminución. Esto se relaciona con el hecho de que al aumentar la temperatura se desprenden cristales $A$ de la aleación $r$ (a partir de la temperatura $t_{r_1}$), y cristales $B$ de la aleación $k$ (a partir de la temperatura $t_{k_1}$).

Ya que la regla de la palanca se usa ampliamente para el análisis de los diagramas de estado, mostremos su validez en el ejemplo de la aleación $k$ (fig. 48).

Supongamos que la cantidad relativa de la fase sólida con el estado de la aleación, determinado por el punto $k$, es igual a $x$. Entonces la cantidad relativa de la fase líquida será $(1-x)$, ya que tomamos el tanto en peso de toda la aleación por la unidad.

La cantidad de componente $B$ en la fase líquida es igual a $e_1'A$. La cantidad de componente $B$ en la fase sólida es igual a 100% (es decir, $AB$), ya que en el intervalo de temperaturas desde $t_{k_1}$ hasta $t_e$ se desprenden cristales sólo del componente puro $B$. La cantidad del componente $B$ en toda la aleación es igual a $kA$. De ese modo, podemos escribir la igualdad

$$e_1'A\,(1-x)+AB_x=k'A\cdot 1,$$

de donde

$$x=\frac{k'A-e_1'A}{AB-e_1A}=\frac{e_1'}{e_1'B}=\frac{e_1k}{e_1b'}\ ;$$

$$1-x=1-\frac{e_1k}{e_1b'}=\frac{e_1b'-e_1k}{e_1b'}=\frac{kb'}{e_1b'}.$$

Así pues, para el punto representativo $k$ se puede escribir:

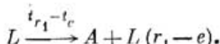
$$\frac{\text{cantidad relativa de } L}{\text{cantidad relativa de } B}=\frac{1-x}{x}=\frac{\frac{kb'}{e_1b'}}{\frac{e_1k}{e_1b'}}=\frac{kb'}{e_1k}$$

o

$$\frac{\%\ \text{de}\ L}{\%\ \text{de}\ B}=\frac{kb'}{e_1k}.$$

El resultado obtenido corresponde a la regla de la palanca.

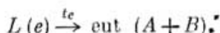
Ahora examinemos el proceso de cristalización de la aleación separada, por ejemplo, de la aleación $r$. Escribimos la primera etapa de este proceso así:



$$L\xrightarrow{t_{r_1}-t_e}A+L\,(r_1-e).$$

Siempre en lo sucesivo, durante el análisis de los diagramas de estado emplearemos este procedimiento de inscripción. Debe leerse así: en el intervalo de temperaturas desde $t_{r_1}$ hasta $t_e$ se desprenden del líquido los cristales del componente $A$, y la composición de ésta varía desde $r$ hasta $e$.

El líquido de la composición $e$ resulta simultáneamente en equilibrio con los cristales $A$ y con los cristales $B$, por eso empieza su cristalización conjunta (segunda etapa):



$$L\,(e)\xrightarrow{t_e}\text{eut}\ (A+B).$$

Esta inscripción debe leerse: del líquido de composición eutéctica $e$ a la temperatura $t_e$ se cristaliza la mezcla eutéctica $(A+B)$.

La primera etapa corresponde al desprendimiento de cristales primarios y, según la regla de las fases:

$$F=k-y+1=2-2+1=1,$$

es un pro eso monovariante. Aquí la temperatura es parámetro variable, o, en otras palabras, la cristalización se verifica en el intervalo de temperaturas.

La segunda etapa de la cristalización está relacionada con la existencia simultánea de tres fases $L$, $A$, $B$ y, según la regla de las fases:

$$F=k-y+1=2-3+1=0,$$

es un proceso invariante, es decir, es la cristalización simultanea de dos fases sólidas del líquido. Este proceso lleva la denominación de cristalización eutéctica y tiene lugar a temperatura constante.

En la curva de enfriamiento de esta aleación (fig. 49) tendremos, a la temperatura $t_{r_1}$, el punto de inflexión, ya que el proceso de desprendimiento de cristales primarios del líquido va acompañado con desprendimiento de calor que compensa sólo parcialmente el calor

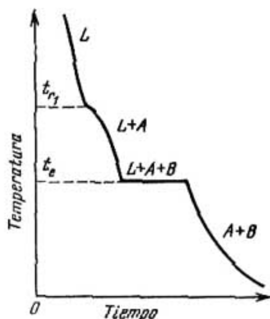



Fig. 49. Curva de enfriamiento de la aleación $r$ (véase la fig. 48)

extraído y se manifiesta solamente en la retardación del enfriamiento. Luego, la curva de enfriamiento tendrá a la temperatura $t_e$ un trazo horizontal, ya que el proceso de desprendimiento simultáneo

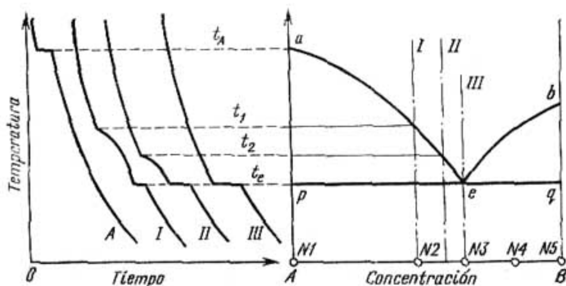



Fig. 50. Curvas de enfriamiento (a la izquierda) de las aleaciones, que forman el sistema con eutéctico simple, y diagramas de estado correspondientes (a la derecha)

de cristales $A$ y $B$ va acompañado con el desprendimiento de tal cantidad de calor que se compensa completamente el calor extraído. El enfriamiento de la aleación hasta la temperatura más baja que la de cristalización de la mezcla eutéctica ($t_e$) se verifica de acuerdo con la ley que es válido a las temperaturas superiores a $t_{r_1}$, ya que el enfriamiento no va acompañado con desprendimiento de calor.

En la fig. 50 se presentan las curvas de enfriamiento más típicas de una serie de aleaciones, por las cuales se construye el diagrama de estado con eutéctico simple.

La curva *A* corresponde al enfriamiento del componente puro *A*. En concordancia total con la regla de las fases (equilibrio bifásico de un sistema de un componente es equilibrio invariante) la cristalización del componente puro se realiza a temperatura constante, precisamente, a $t_A$.

Las curvas de enfriamiento *I* y *II* corresponden al enfriamiento de las aleaciones hipoeutécticas *I* y *II*. La cristalización de estas aleaciones transcurre en dos etapas: al principio se desprenden los cristales primarios de *A* (en la aleación *I* a partir de la temperatura

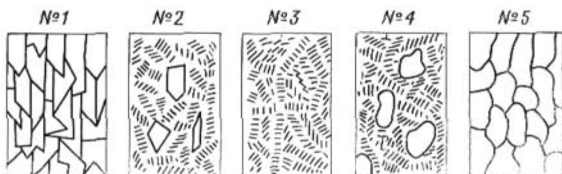



Fig. 51. Microestructura de las aleaciones del sistema con eutéctico simple (esquema)

$t_1$, y en la aleación *II*, de la temperatura $t_2$), y después tiene lugar la cristalización eutéctica. Ya que las condiciones de saturación simultánea del líquido con los cristales *A* y *B* son las mismas para las diferentes aleaciones, entonces la cristalización eutéctica de todas las aleaciones se realiza a una misma temperatura, precisamente, a $t_e$.

La curva de enfriamiento *III* corresponde al enfriamiento de la aleación de la composición eutéctica pura.

Sería interesante esclarecer la estructura de las aleaciones de este sistema. Para este fin recurrimos a la fig. 51, en la cual se presenta la imagen esquemática de la microestructura de cinco aleaciones del sistema con eutéctico simple según su posición en el diagrama de estado de la fig. 50. Los cristales del componente *A* en las aleaciones N° 1 y 2 se representan para la mayor claridad con caras estrictamente contorneadas (lo que puede demostrar la pequeña tensión superficial en la superficie límite cristal—líquido en el momento de la cristalización), y los cristales de *B* en las aleaciones N° 4 y 5 se representan con caras redondeadas (lo que condicionalmente responde a la gran tensión superficial en su superficie). La mezcla fina de cristales de *A* y *B* en la aleación N° 3 que es eutéctica, se representa con ayuda de trazos cortos dispersos.

A. A. Bochvar investigó detalladamente por primera vez el proceso de cristalización eutéctica. El mostró que en unos lugares del fundido que se enfría, cuando el líquido alcanza la composición

eutéctica y la temperatura, correspondiente a la de cristalización del eutéctico, se engendran cristales de un componente, y en otros lugares, de otro componente. Así, por ejemplo, en cierto volumen de líquido que se enfría surge el germen cristalino del componente $A$. A medida del crecimiento del germen del componente $A$ (es decir, a medida de la precipitación en él de los átomos del componente $A$) el líquido que rodea a este cristal se enriquece con otro componente y, de ese modo, se crean las condiciones favorables para la formación del germen cristalino del componente $B$. Tan pronto como junto con el cristal del componente $A$ surge el cristalino del componente $B$, se crean condiciones para la difusión diferencial, es decir, condiciones para el acercamiento de cada uno de los dos tipos de átomos, que se encuentran en el líquido ($A$ y $B$), hacia su centro de cristalización. La siguiente cristalización transcurre a causa de esto con la velocidad que sobrepasa la de cristalización de los componentes $A$ y $B$ del líquido de la misma composición. Entonces una de las fases o uno de los componentes juega, en el proceso de cristalización eutéctica, el papel principal. Es evidente que el papel principal lo jugará aquel componente que tiene mayor velocidad de cristalización.

Las curvas del equilibrio de fase en el diagrama de estado del sistema con eutéctico simple (*ae* y *eb* en las figs. 48 y 50) pueden ser descritas con ayuda de la teoría de las soluciones.

Considerando el componente $A$ como disolvente, y el componente $B$, como soluto, se puede ver que la curva *ae* en las figs. 48 y 50 es la curva que refleja el descenso de la temperatura de fusión (o de congelación) del componente $A$ al adicionar el componente $B$. Esta curva puede ser descrita a base de la condición de igualdad de los potenciales químicos de la solución líquida de $B$ y $A$ ($\mu_A^{\text{líq}}$) y de los cristales $A$ ($\mu_A^{\text{sól}}$):

$$\mu_A^{\text{líq}} = \mu_A^{\text{sól}}. \qquad (361)$$

Luego, empleando la ecuación

$$\mu_A^{\text{líq}} = (\mu_A^{\bullet})^{\text{líq}} + RT \ln x_A + (1 - x_A)^2 W^{\text{líq}} \qquad (362)$$

y

$$\mu_A^{\text{sól}} = (\mu_A^{\bullet})^{\text{sól}}, \qquad (363)$$

encontramos el descenso de la tempreautra del componente $A$. Teniendo

$$H_A^{\text{líq}} - TS_A^{\text{líq}} + RT \ln x_A + (1 - x_A)^2 W^{\text{líq}} = H_A^{\text{sól}} - TS_A^{\text{sól}}, \quad (364)$$

obtenemos

$$\Delta T = T_A - T = -\frac{RT_A T \ln x_A}{\Delta H_A} - \frac{(1 - x_A)^2 W^{\text{líq}}}{\Delta S_A}, \qquad (365)$$

donde

$$\Delta H_A = H_A^{\text{líq}} - H_A^{\text{sól}}, \quad \Delta S_A = \Delta H_A / T_A = S_A^{\text{líq}} - S_A^{\text{sól}}$$

y $T_A$ son la entalpía, la entropía y la temperatura de fusión del componente $A$. De aquí, cuando $W^{liq} = 0$ (solución ideal), $T_A T \approx \approx T_A^2$ y $\ln x_A \approx -x_B$ cuando $x_A \to 1$ (solución diluida), respectivamente, obtenemos

$$\Delta T = T_A - T \simeq \frac{RT_A^2}{\Delta H_A} x_B. \qquad (366)$$

Considerando el componente $B$ como disolvente y el componente $A$ como sustancia disuelta, para la curva $eb$ en las figs. 48, 50 obtenemos:

$$\Delta T = T_B - T = \frac{RT_B T \ln x_B}{\Delta H_B} + \frac{(1-x_B)^2 W^{liq}}{\Delta S_B} \qquad (367)$$

donde $\Delta H_B = H_B^{liq} - H_B^{sól}$, $\Delta S_B = \Delta H_B / T_B = S_B^{liq} - S_B^{sól}$ y $T_B$ son la entalpía, la entropía y la temperatura de fusión del componente $B$, respectivamente. Suponiendo que la solución es ideal y diluida, obtenemos:

$$\Delta T = T_B - T \simeq \frac{RT_B^2}{\Delta H_B} x_A. \qquad (368)$$

Las expresiones (366) y (368) son conocidas como las fórmulas de Van't-Hoff para el descenso de la temperatura de fusión (o de congelación) del disolvente. Los factores $RT_A^2/\Delta H_A$ y $RT_B^2/H_B$ se determinan *sólo por las propiedades del disolvente* y *no dependen de las propiedades del soluto*; éstos recibieron la denominación de constantes crioscópicas. El descenso de la temperatura del disolvente es proporcional a la fracción molar del soluto, cuando éste forma con el disolvente las soluciones ideales y diluidas. Sin embargo, si $W^{liq} \neq 0$, entonces esto, según las fórmulas (365) y (367), influye en la magnitud de la disminución de la temperatura de fusión; cuando $W^{liq} > 0$ el descenso de la temperatura de fusión será menor que para las soluciones ideales en la magnitud $\frac{1-x}{\Delta S} W^{liq}$, y cuando $W^{liq} < 0$, será mayor en esta misma magnitud.

Las expresiones analíticas examinadas permiten caracterizar energéticamente la interacción de los componentes, si las curvas del líquido se construyen experimentalmente. Por los valores conocidos de $\Delta H_A$ y $T_A$ o $\Delta H_B$ y $T_B$ se puede *calcular la energía de mezcla* a lo largo de la curva del líquido [para esto transformamos las fórmulas (365) ó (367)]:

$$W^{liq} = \frac{\Delta H_A \left(1 - \frac{T}{T_A}\right) + RT \ln x_A}{(1-x_A)^2}. \qquad (369)$$

o

$$W^{liq} = \frac{\Delta H_A \left(1 - \frac{T}{T_B}\right) + RT \ln x_B}{(1-x_B)^2}. \qquad (370)$$

Conociendo $W^{liq}$, por las fórmulas (247) y (248) pueden calcularse *las actividades y los coeficientes de actividad correspondientes*. Cuando $W^{liq} = 0$, surge la posibilidad de determinar las caracterís-

ticas termodinámicas de los componentes. Esto sigue de las fórmulas aproximativas (366) y (368). Además, de las fórmulas (369) y (370) obtenemos:

$$\ln x_A = \frac{\Delta H_A (T_A - T)}{R T_A T} = \frac{\Delta H_A}{R} \cdot \frac{1}{T} - \frac{\Delta H_A}{R T_A} \quad (371)$$

y

$$\ln x_B = \frac{\Delta H_B (T_B - T)}{R T_B T} = \frac{\Delta H_B}{R} \cdot \frac{1}{T} - \frac{\Delta H_B}{R T_B}. \quad (372)$$

Estos son los logaritmos de Schreder—Le Chatelier, los que muestran que las curvas del líquido en los diagramas de estado de los

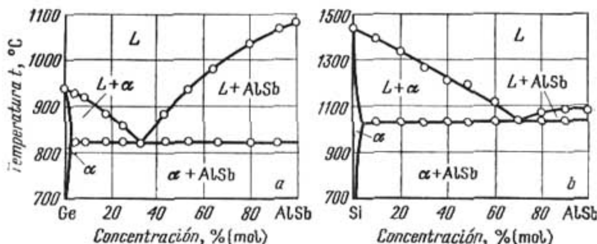



Fig. 52. Diagramas de estado de los sistemas germanio—antimoniuro de aluminio (*a*) y silicio—antimoniuro de aluminio (*b*)

sistemas con eutéctico simple pueden ser rectificadas para las soluciones ideales mediante su presentación en las coordenadas $\ln x_i - \frac{1}{T}$. Entonces la tangente del ángulo de inclinación de la recta, da la posibilidad de determinar la entalpía (calor latente) de fusión y el segmento en el eje de ordenadas, la temperatura de fusión [véase los segundos miembros de las fórmulas (371) y (372)]. Los cálculos pueden ser efectuados gráfica y analíticamente; pero se debe tener en cuenta que $\ln A = 2{,}303 \log A$, $R = 1{,}987$ y $2{,}303 \cdot 1{,}987 = 4{,}573$. Atribuimos a las fórmulas (371) y (372) aspecto de cálculo:

$$\log x_i = \frac{\Delta H_i (T_i - T)}{4{,}573 T_i T}, \quad (373)$$

donde $x_i$ se expresa en fracciones molares, $\Delta H_i$ en cal/mol (o cal/átomo-g) y $T_i$, en grados de la escala absoluta.

Si el log $x$ se traza en el eje de ordenadas, y $10^3/T$, en el eje de abscisas, entonces la tangente del ángulo de inclinación en estas coordenadas (tg $\alpha$) es negativa, ya que el ángulo será obtuso ($\alpha > 90°$). La entalpía de fusión se determina del producto

$$\Delta H_i = -4{,}573 \ \mathrm{tg}\ \alpha, \quad (374)$$

donde $\Delta H_i$ tendrá dimensión en kcal/mol (o en kcal/átomo-g).

*Ejemplo*. En la fig. 52 se citan dos diagramas de estado estudiados experimentalmente: (*a*) germanio—antimoniuro de aluminio y (*b*) *silicio—antimoniuro de aluminio*. Los puntos de los diagramas de estado corresponden a los resultados del análisis térmico de las aleaciones. Las entalpías de fusión del germanio y del silicio son iguales a 8,2 y a 11,6 kcal/átomo-g, respectivamente. Las temperaturas de fusión del germanio y del silicio son iguales a 943°C (1216 K) y 1420° C (1693 K), respectivamente. Estos datos se emplean para el cálculo de la curva del líquido de los componentes de germanio y de silicio en la fig. 53 (véase construcciones complementarias en la

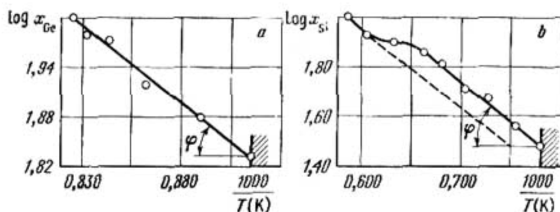



Fig. 53. Curvas del líquido de los diagramas de estado germanio—antimoniuro de aluminio (*a*) y silicio—antimoniuro de aluminio (*b*) en las coordenadas $\ln x_{Ge(Si)} - 10^3/T(\mathrm{K})$

fig. 53). Puede verse que en las coordenadas $\log x_i - 10^3/T$, la dependencia calculada es lineal y en ambos casos coincide con los puntos experimentales en la zona $x_i \to 1$ y $T \to T_i$ (soluciones diluidas). También se puede ver que las soluciones de germanio con antimoniuro de aluminio son ideales $W^{liq} = 0$ y los resultados de cálculo coinciden con los de experimento. Las soluciones de silicio con antimoniuro de aluminio se caracterizan por $W^{liq} < 0$. Esto significa que las partículas de signos diferentes interaccionan con energías mayores que las con signos iguales

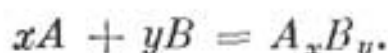
$$W_{AlSb \rightleftarrows Si} > \frac{1}{2}\left(W_{AlSb \rightleftarrows AlSb} + W_{Si \rightleftarrows Si}\right).$$

Además, la energía de mezcla no se conserva constante y disminuye en magnitud absoluta a medida del aumento de la temperatura y de la concentración del silicio.

## § 44. Diagramas de estado del sistema con compuesto químico

Supongamos que los componentes del sistema dado son completamente solubles uno en otro en estado líquido, pero totalmente insolubles en estado sólido y forman un compuesto químico estable a todas las temperaturas hasta el punto de su fusión.

Dos componentes pueden reaccionar uno con otro dando un compuesto químico



$$xA + yB = A_xB_y.$$

Las propiedades del compuesto $A_xB_y$ y las de los componentes $A$ y $B$ que lo forman serán completamente distintas.

### *Compuesto con punto de fusión congruente*

Si el compuesto químico $A_xB_y$ es estable a todas las temperaturas hasta el punto de su fusión, entonces se dice que el compuesto tiene punto de fusión congruente.

En el caso simplísimo el diagrama de estado del sistema a considerar tendrá la forma representada en la fig.54. El principio de construcción de este diagrama es el mismo, que el de construcción del

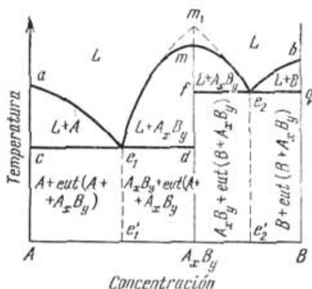



Fig. 54. Diagrama de estado del sistema, cuyos componentes forman un compuesto químico estable

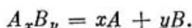
diagrama anterior. El diagrama se representa como dos diagramas de estado con eutéctico simple $A - A_xB_y$ y $A_xB_y - B$. Se tienen dos puntos eutécticos $e_1$ y $e_2$, correspondientes a los eutécticos que forma el compuesto $A_xB_y$ con los componentes $A$ y $B$. La línea $ae_1me_2b$ es la curva del líquido de este diagrama, las horizontales eutécticas $ce_1d$ y $fe_2q$, la curva del sólido.

El punto $m$ es el más interesante de este diagrama.

Para éste la concentración de los componentes $A$ y $B$ en el sistema corresponde al compuesto químico $A_xB_y$. En este caso el sistema se comporta como el de un componente. En la curva de enfriamiento se tiene la detención horizontal de temperatura, como en el caso de la solidificación del componente puro. El trazo horizontal corresponde a la temperatura de fusión del compuesto químico (fig. 55).

El máximo en la curva del líquido puede ser o bien agudo, es decir, las curvas convergen bajo un ángulo agudo formando el así denominado punto singular (particular), o bien redondeado en uno u otro grado. Lo último se condiciona por el hecho de que el compuesto

químico $A_xB_y$ se disocia durante la fusión según la ecuación



$$A_xB_y = xA + yB.$$

La presencia de $A$ y $B$ puros en la aleación desciende la temperatura de fusión del $A_xB_y$ y la desplaza desde el punto $m_1$ al punto $m$ (fig. 54). Por el grado de redondeamiento del máximo se puede juzgar sobre el grado de disociación del compuesto químico durante la fusión.

Generalmente el compuesto $A_xB_y$ tiene electroconductibilidad máxima en el sistema, gran dureza y fragilidad. Su temperatura de

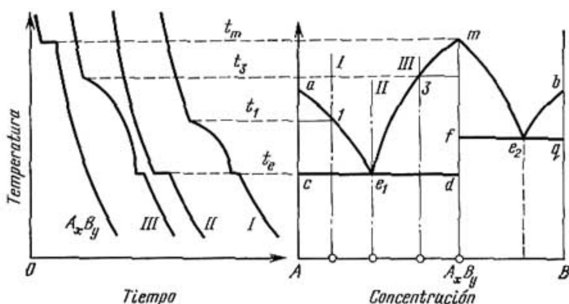
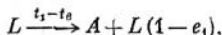



Fig. 55. Curvas de enfriamiento de las aleaciones del sistema, en el cual se forma un compuesto químico estable, y diagrama de estado correspondiente

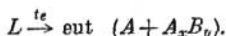
fusión puede ser superior a la de fusión de los componentes puros. Con todo esto no se debe, sin embargo, olvidar que el compuesto $A_xB_y$ *de ningún modo es tercer componente independiente*, ya que su composición se expresa por la ecuación química de la reacción entre $A$ y $B$.

En una serie de casos en el sistema pueden formarse varios compuestos de este tipo, y en este caso el diagrama del estado se puede representar *constituido de varios diagramas de estado con eutécticos simples*. De ejemplos de estos sistemas de dos componentes pueden servir Cu — Mg, Cu — Ce, Mg — Si, Mg — Sn, Mg — Pb, Mn — P, Bi — Fe, Ca — Mg y otros.

Examinemos los ejemplos de cristalización de algunas aleaciones *señaladas en la fig. 55. Las etapas de cristalización de la aleacion I* se puede representar así:

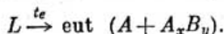


$$L \xrightarrow{t_1 - t_e} A + L(1 - e_1),$$



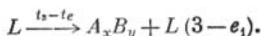
$$L \xrightarrow{t_e} \text{eut} \quad (A + A_xB_y).$$

La aleación *II* se cristaliza sólo en una etapa:

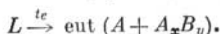


$$L \xrightarrow{t_e} \text{eut} \quad (A + A_xB_y).$$

La aleación *III* se cristaliza en dos etapas:

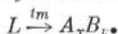


$$L \xrightarrow{t_3 - t_e} A_xB_y + L\,(3 - e_1).$$



$$L \xrightarrow{t_e} \text{eut}\,(A + A_xB_y).$$

Finalmente, la aleación $A_xB_y$ se cristaliza como componente puro:



$$L \xrightarrow{t_m} A_xB_y.$$

### *Compuesto con punto de fusión no congruente*

Examinemos el sistema, en el cual dos componentes son completamente solubles uno en otro en estado líquido, pero insoluble en estado sólido y forman un compuesto químico que no puede ser fundido

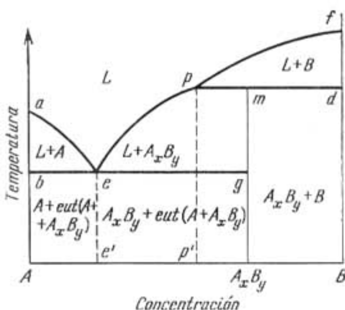
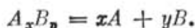



Fig. 56. Diagrama de estado con un compuesto químico inestable

sin descomposición. Este tipo de diagramas de estado del sistema se refiere al caso, cuando el compuesto químico, formado al interaccionar los componentes, es tan inestable a altas temperaturas, que antes que se funda resulta disociado por completo según el esquema:



$$A_xB_y = xA + yB.$$

Ya que este compuesto químico no puede ser fundido sin disociación completa, la curva del líquido no tiene máximo, y a veces, el diagrama de este tipo se denomina diagrama de estado con *máximo latente*.

Muchos sistemas de dos componentes tienen diagrama de estado con máximo latente, además frecuentemente se forman en el sistema varios compuestos químicos inestables (por ejemplo, los sistemas Cr — C, Cu — Ga y otros).

Examinemos el caso más simple en que se forma en el sistema un compuesto químico inestable. En la fig. 56 se presenta el diagrama de estado de este tipo. La línea *aecf* es la curva del líquido. Las rectas *beg* y *cmd* son las curvas del sólido. Al mismo tiempo la recta *beg*

es la horizontal eutéctica y corresponde a la temperatura de cristalización del eutéctico. La recta *cmd* lleva la denominación de horizontal peritéctica o línea de transición del compuesto químico y corresponde a la temperatura, a la cual tiene lugar la descomposición del compuesto químico durante el calentamiento.

Es importante señalar las siguientes dos circunstancias que ejercen considerable influencia en el carácter de las transformaciones en las aleaciones que constituyen el sistema con el compuesto químico inestable. El líquido eutéctico (composiciones de los puntos *e* y *e'*) está saturado tanto respecto a los cristales del componente puro *A*,

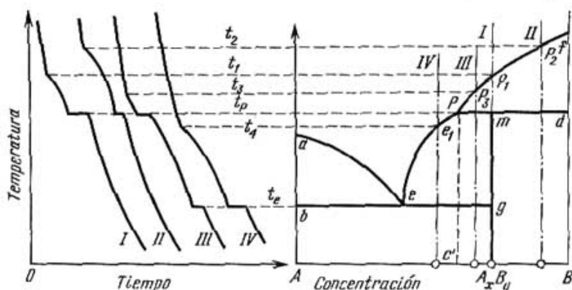


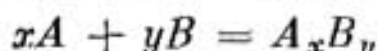

Fig. 57. Curvas de enfriamiento de las aleaciones con un compuesto químico inestable y diagrama de estado correspondiente

como a los del compuesto químico $A_xB_y$, las composiciones de los cuales en el eje de las concentraciones se encuentran a diferentes lados de la composición del líquido eutéctico. A causa de esto tiene lugar la cristalización simultánea de los cristales de *A* y de los cristales de $A_xB_y$ durante el enfriamiento del líquido.

El líquido de composición del punto *p* (o *p'*) también está saturado simultáneamente en relación a los cristales del componente puro *B*, y en relación a los cristales del compuesto químico $A_xB_y$, pero sus composiciones se encuentran a un lado de la composición del líquido eutéctico. Esta circunstancia hace imposible la formación de los cristales de un tipo sin disolución de los cristales de otro tipo. Por ejemplo, la formación de los cristales de $A_xB_y$ del líquido de composición *p* tiene lugar con la disolución simultánea de los cristales del componente *B* en este líquido.

Para aclarar la esencia de los procesos que se realizan en este sistema, consideremos el curso de cristalización de algunas aleaciones de este sistema, cuyas curvas de enfriamiento se presentan en la fig. 57.

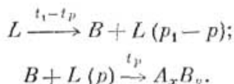
La composición de la aleación *I* corresponde a cantidades equivalentes de los componentes *A* y *B* según la reacción:



$$xA + yB = A_xB_y$$

Por consiguiente, ambos componentes se combinan en el caso dado, totalmente en el compuesto químico que, sin embargo, es estable sólo bajo la temperatura $t_p$. El compuesto químico se descompone por encima de esta temperatura en los componentes $A$ y $B$ que lo constituyen. *Como se ve en el diagrama de estado, el componente* $B$ existe a temperaturas superiores a $t_p$ en forma de fase sólida, la que se encuentra en equilibrio con el líquido que contiene cierta cantidad de $B$. En otras palabras, el líquido de la aleación $I$ por encima de la temperatura $t_p$ es saturado en relación a los cristales de $B$ *y la separación de estos cristales del líquido será la primera etapa* de la cristalización de la aleación $I$. Después, a temperatura constante tiene lugar disolución de estos cristales en el líquido y al mismo tiempo desprendimiento de los cristales del compuesto químico $A_xB_y$. Llámase este proceso *peritéctico*.

*Así, tenemos las siguientes etapas de cristalización de la aleación* $I$:



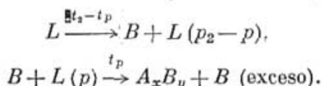
$$L \xrightarrow{t_1-t_p} B+L\,(p_1-p);$$

$$B+L\,(p) \xrightarrow{t_p} A_xB_y.$$

(según regla de las fases, esta transformación es invariante ya que $F=k-y+1=2-3+1=0$).

Ya que los componentes $A$ y $B$ se encuentran en la aleación $I$ en correlación estequiométrica, entonces la aleación a la temperatura $t_p$ se transforma por completo en cristales del compuesto químico $A_xB_y$ (sin exceso de cristales $B$ o de líquido).

Es fácil ver que si se examinan las aleaciones, que se encuentran a la derecha de la ordenada $A_xB_y$, es decir, las aleaciones en las cuales se tiene exceso de componente $B$ en comparación con la cantidad necesaria para la formación de $A_xB_y$, entonces el componente $B$ no puede entrar íntegramente en la composición de este compuesto (ya que todo el componente $A$ resulta combinado antes de que se consuma todo el componente $B$) y el exceso de $B$ entra en la estructura del estado sólido en forma de fase separada. De ese modo, la cristalización de la aleación $II$ transcurre pasando las siguientes etapas:

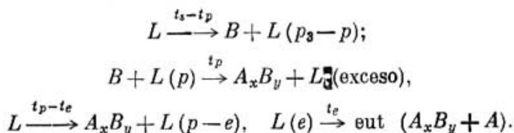


$$L \xrightarrow{t_2-t_p} B+L\,(p_2-p),$$

$$B+L\,(p) \xrightarrow{t_p} A_xB_y+B \text{ (exceso)}.$$

También es evidente que si la concentración se encuentra a la izquierda de la ordenada $A_xB_y$, entonces en la aleación, después de la transformación peritéctica se tiene un exceso del líquido, cuya composición se representa por el punto $p$. Ya que este líquido es *saturado con los cristales del compuesto químico* $A_xB_y$, *entonces el* siguiente enfriamiento provoca la precipitación de estos cristales. Sin embargo, la composición del líquido, a diferencia de la transformación peritéctica, no se reduce a cuenta de los cristales $B$ y tiene

lugar el enriquecimiento del líquido con el componente $A$. Como resultado de esto el líquido alcanza la composición eutéctica, con la cual está saturado simultáneamente con el componente puro $A$ y con la composición química $A_xB_y$. Por eso el proceso de cristalización de la aleación *III* se termina con la formación del eutéctico $(A + A_xB_y)$. Por consiguiente tenemos cuatro etapas de cristalización de la aleación *III*:



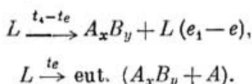
$$L \xrightarrow{t_3-t_p} B + L(p_3 - p);$$

$$B + L(p) \xrightarrow{t_p} A_xB_y + L\,(\text{exceso}),$$

$$L \xrightarrow{t_p-t_e} A_xB_y + L(p-e), \quad L(e) \xrightarrow{t_e} \text{eut } (A_xB_y + A).$$

De ese modo, en la estructura de la aleación *III* tendremos los cristales primarios $A_xB_y$ rodeados por el eutéctico $(A_xB_y + A)$.

Como se ve en el diagrama, aquellas aleaciones, cuyos puntos figurativos se encuentran a la izquierda del punto $p$, se cristalizan como aleaciones eutécticas simples. Así, por ejemplo, la aleación *IV* se cristaliza en dos etapas:



$$L \xrightarrow{t_4-t_e} A_xB_y + L(e_1 - e),$$

$$L \xrightarrow{t_e} \text{eut. } (A_xB_y + A).$$

No son raros los casos cuando en los sistemas de dos componentes se forman varios compuestos químicos, con la particularidad de que unos de ellos tienen punto de fusión congruente, y otros, incongruente, por ejemplo, en el sistema $MgCl_2 - H_2O$ se forman cinco hidratos diferentes, sin embargo, sólo uno de ellos se funde congruentemente. En el sistema Cu — La se forman cuatro compuestos químicos, de los cuales sólo dos se funden congruentemente.

Hagamos algunas observaciones respecto a la naturaleza de los compuestos químicos que hasta el presente hemos designado $A_xB_y$, donde $A$ y $B$ son los componentes del compuesto; $x$ e $y$ son los coeficientes estequiométricos, números enteros.

Las propiedades de estos compuestos son completamente diferentes de las de los componentes que entran en su composición. Esto está relacionado con lo que los componentes entran en intensa interacción química y forman cristales que poseen su red cristalina especial.

En primer lugar a los compuestos del tipo $A_xB_y$ pueden pertenecer aquellos, las fórmulas de los cuales responden a las siguientes reglas de valencia: $Mg_2Si$, $Mg_2Ge$ y $Mg_2Pb$ (aquí el magnesio posee valencia + 2, y los elementos del cuarto grupo del Sistema periódico de elementos de D. I. Mendeléiev, valencia — 4); $Mg_3P_2$, $Mg_3As_2$, $Mg_3Sb_2$ y $Mg_3Bi_2$ (el magnesio con valencia + 2 se une con el elemento del V grupo que tiene valencia — 3), etc. Estos compuestos,

como regla, se forman de elementos, metales con elementos del tipo de transición a los metaloides.

Los metales entre sí forman los así denominados compuestos intermetálicos o «electrónicos». Los compuestos de este tipo se caracterizan *por valores determinados de la relación de los electrones de valencia al número de átomos*, denominados concentraciones electrónicas. Existen compuestos con concentraciones electrónicas: 3/2 (ó 1,50) que tienen red cúbica centrada en las caras β, es decir, los átomos se disponen en los vértices del cubo y en los centros de sus aristas, por ejemplo, el CuZn, el $Cu_3Al$, el $Cu_5Sn$ y otros; 21/13 (ó ~1,62) que tienen red cúbica compacta γ, por ejemplo, el $Cu_5Zn_8$, el $Cu_9Al_4$, el $Cu_{31}Sn_8$ y otros, así como 7/4 (ó 1,75) que tienen red hexagonal ε, por ejemplo, el $CuZn_3$, el $Cu_5Al_3$, el $Cu_3Sn$ y otros.

Los así denominados compuestos de valencia entera con coordinación tetraédrica de los átomos forman un grupo importante de compuestos. Estos poseen propiedades de semiconductores y son análogos isoelectrónicos de los elementos del IV grupo del Sistema periódico de elementos de D. I. Mendeléiev (diamante, silicio, germanio, estaño α).

*Las estructuras de estos compuestos son derivadas de la estructura del diamante.* Los compuestos β-SiC, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, InSb, BeS, α-ZnS, CuCl, CuBr y CuI tienen estructura cúbica de blenda o de esfalerita, y los compuestos α-SiC, AlN, GaN, InN, BeO, ZnO, β - ZnS, CdS, CdSe, CdTe y AgI tienen estructura hexagonal de blenda o de wurzita. Estos compuestos se forman con los elementos, de dos en dos, de los grupos el IV y IV, III y V, II y VI, I y VII del Sistema periódico y por eso se designan $A^{IV}B^{VI}$, $A^{III}B^{V}$, $A^{II}B^{VI}$ y $A^{I}B^{VII}$. En este caso la concentración electrónica resulta igual a 4, cada átomo está rodeado por los cuatro vecinos inmediatos y se forman los enlaces estables de 8 electrones, los cuales se consideran como covalentes con una pequeña parte de la componente iónica.

Sin embargo, muchos compuestos que se descubren en las aleaciones no se someten a la descripción con ayuda de las reglas ordinarias.

*La curva del líquido de los compuestos químicos puede ser calculada con ayuda de las fórmulas de la teoría de las soluciones.* Por ejemplo, empleando el concepto de energía de mezcla

$$W = W_{AB} \frac{W_{AA} - W_{BB}}{2},$$

para un compuesto del tipo *AB* puede ser obtenida la expresión:

$$\ln 4x(1-x) = -\frac{\Delta H_{AB}}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta H_{AB}}{RT_{AB}} - \frac{2(x-0,5)^2}{RT} W^{liq}, \qquad (375)$$

donde $\Delta H_{AB}$ y $T_{AB}$ son la entalpía (calor) y la temperatura de fusión del compuesto *AB*. *Si la curva del líquido se construye experimentalmente*, entonces la fórmula (375) puede ser transformada para la determinación de la energía de mezcla a lo largo de la curva del

líquido:

$$W^{liq} = -\frac{RT}{2(x-0,5)} \cdot \left[ \ln 4x(1-x) + \frac{\Delta H_{AB}}{RT_{AB}} \left( \frac{T_{AB}}{T} - 1 \right) \right] \quad (376)$$

Aquí en las fórmulas (375) y (376): $x$ es la fracción atómica de aquel componente, desde cuyo lado se mira la rama de la curva del líquido del compuesto.

*Ejemplo.* El análisis termodinámico de las curvas del líquido (del lado del componente $A^{III}$) para los compuestos $A^{III}B^{V}$ mostró que la energía de mezcla es negativa y depende de la temperatura y, por consiguiente, de la concentración. Por eso los sistemas investigados (Ga — P, In — P, Ga — As, In — As, Ga — Sb y In — Sb) no pueden ser atribuidos a los regulares. La energía de mezcla en todos los sistemas tiende a cero a medida de la aproximación al punto eutéctico que se encuentra cerca del componente $A^{III}$. La interacción intensa de los átomos de signos diferentes disminuye gradualmente cerca del máximo y la solución junto al punto eutéctico se aproxima a la ideal.

Es importante señalar que cuando $W^{liq} = 0$ la fórmula (375) se simplifica y adquiere el aspecto:

$$\ln 4x(1-x) = -\frac{\Delta H_{AB}}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta H_{AB}}{RT_{AB}}, \quad (377)$$

de donde se deduce que la curva del líquido del compuesto en las coordenadas $\ln 4x(1-x) - 1/T$ se hace rectilínea y por la tangente del ángulo de inclinación de la recta se puede determinar la entalpía (calor) de fusión, y por el segmento en la ordenada, la temperatura de fusión del compuesto.

## § 45. Diagrama de estado con solubilidad ilimitada de los componentes en los estados líquido y sólido

Pasando al estudio del sistema, en el cual ambos componentes son solubles uno en otro en todas las correlaciones tanto en estado líquido, como en el sólido, es necesario en primer lugar conocernos con el nuevo concepto, *solución sólida*.

Como se sabe, la estructura cristalina de las sustancias se caracteriza por la disposición espacial determinada de los átomos, de los iones y de las moléculas en el cristal. Por eso, al unir mentalmente con líneas estas partículas, obtenemos cierta estructura reticular, denominada red cristalina espacial (fig. 58). Para cada sustancia es característico un tipo determinado de red cristalina y una distancia determinada entre las partículas. Sin embargo, esta representación de la estructura es en grado conocido un modelo y el concepto «red cristalina» se debe entender como condicional.

La disposición mutua y el enlace de los átomos está condicionada por las fuerzas de interacción entre éstos.

En el caso del retículo iónico (es decir, de la red tal, en los nodos *de la cual se disponen los iones) el enlace se cumple por la atracción* electrostática de los iones de signos diferentes, lo que se presenta esquemáticamente en la fig. 59, *a*. El enlace de este especie se denomina *iónico, electrovalente* o *heteropolar* y es característico para muchas

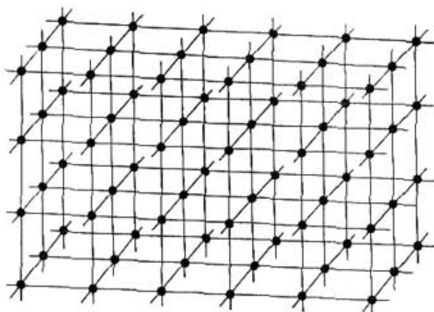


Fig. 58. Red cristalina espacial

sustancias inorgánicas, sales. La energía de enlace de las sustancias semejantes es suficientemente grande. Estas frecuentemente tienen alta temperatura de fusión y considerable resistencia mecánica.

En el caso del retículo molecular (es decir, del retículo tal, en los nodos del cual se disponen las moléculas) el enlace se cumple por las

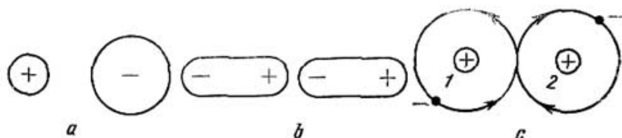



Fig. 59. Representación esquemática de diferentes tipos de enlace químico: *a*, enlace iónico, *b*, enlace de Van der Waals, *c*, enlace covalente

fuerzas de Van der Waals, es decir, por la atracción de las moléculas polarizadas recíprocamente (fig. 59, *b*). Con mayor frecuencia las sustancias cristalinas orgánicas tienen tal estructura. Estas fuerzas son pequeñas, por eso habitualmente tales sustancias son muy fusibles y poseen pequeña resistencia mecánica.

Finalmente, al tercer tipo pertenecen las sustancias con retículo atómico, en los nodos del cual se disponen los átomos individuales. Muchos metales son representantes típicos de esta clase de sustancias. El enlace de los átomos de esta estructura, generalmente denominado enlace *atómico, covalente* o *homopolar*, se realiza por la atracción mutua entre los átomos o los núcleos de los átomos y los electro-

nes de valencia compartidos, la que equilibra a la fuerza de repulsión entre los propios átomos. Para la aclaración de la esencia del fenómeno de compartimiento o, en otras palabras, de la colectivización de los electrones, recurrimos al esquema, representado en la fig. 59, *c*. Al aproximarse los átomos a una distancia, conmensurable con la magnitud de los orbitales electrónicos, es evidente que es posible el caso, en que el electrón del átomo *2* se encuentra bajo la influencia más intensa del núcleo del átomo *1*, que del núcleo del átomo *2*, y entonces el electrón del átomo *2* hace su trayectoria alrededor del núcleo del átomo *1*; después, el electrón cayendo de nuevo bajo la influencia del campo del núcleo *2*, traza su trayectoria alrededor

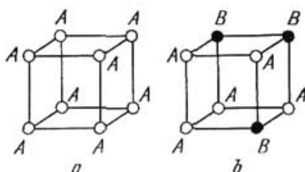



Fig. 60. Red cristalina de la sustancia simple (*A*) (*a*) y de la solucion sólida de sustitución de *B* en *A* (*b*)

del núcleo del átomo *2*, etc. El electrón debido a este movimiento hace alrededor de ambos átomos la trayectoria en forma de ocho (así denominado «efecto de intercambio»). Del mismo modo se comporta tambien el electrón del átomo *2*. Así, pues, tiene lugar la colectivización de los dos electrones, ellos se hicieron comunes para ambos átomos.

El cuadro con gran número de átomos y de electrones se hace considerablemente más complejo.

El enlace átomico o covalente, formado por la colectivización de los electrones, es muy estable.

Sin embargo, la estabilidad de enlace de este tipo se determina en grado considerable por la naturaleza de la sustancia. Es suficiente indicar las sustancias diferentes en relación química tales, como el sodio y el tungsteno. Aunque ellos tienen igual tipo de enlace, el sodio se funde a la temperatura de 97,7° C, y el tungsteno, a la temperatura de 3377° C.

Examinemos de qué modo se formarán las redes cristalinas estando las sustancias en contacto estrecho una con otra (por ejemplo, durante el enfriamiento del fundido de estas sustancias).

Supongamos que en la aleación se tienen los componentes *A* y *B*. En ciertas condiciones una parte de los nodos en la red de la sustancia *A* (fig. 60) puede resultar ocupada por los átomos (iones, moléculas) de la sustancia *B*. Como resultado se obtienen los cristales del tipo de estructura cristalina semejante a la de la sustancia *A*, pero en la composición de los cuales entran, además de los átomos *A*, tam-

bién los átomos $B$ (fig. 60). Precisamente estos cristales llevan la denominación de *soluciones sólidas*.

Es evidente que las propiedades de la solución sólida se determinan por el contenido relativo de los componentes que entran en su composición. Sin embargo, estas propiedades no son de ningún modo medias en relación a las de los componentes $A$ y $B$. La dependencia entre la mayoría de las propiedades de las soluciones sólidas y su composición tiene carácter no rectilíneo, sino curvilíneo.

Por medio del análisis roentgenográfico se determina la red de qué componente se encuentra en la base de la solución sólida.

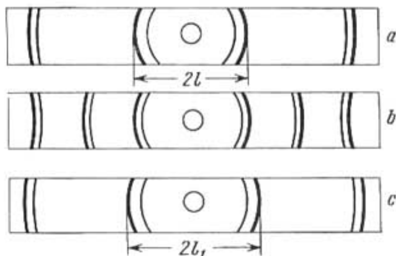



Fig. 61. Ejemplo de la investigación roentgenográfica de la red de la solución sólida:

*a*, roentgenograma del componente $A$; *b*, roentgenograma del componente $B$; *c*, roentgenograma de la solución sólida

A cada estructura cristalina le corresponde un sistema determinado de líneas en el roentgenograma.

El roentgenograma representa una película fotográfica, en la cual surge bajo la influencia de los rayos $X$, pasados a través de los cristales de alguna sustancia y reflejados por las series atómicas de estos cristales, una serie de líneas cuya distribución se determina por la disposición de los átomos en los cristales de la sustancia a investigar y, por consiguiente, se determina la estructura cristalina de esta sustancia. De ese modo, si se tiene a nuestra disposición los roentgenogramas de los componentes $A$ y $B$ y de su solución sólida (fig. 61), entonces se puede considerar con razón que la solución sólida está formada a base de la red cristalina del componente $A$, puesto que el carácter de las líneas y su disposición relativa en los roentgenogramas del componente $A$ y de la solución sólida son semejantes.

En este caso, sin embargo, varía la distancia entre las líneas del roentgenograma ($2l \neq 2l_1$), lo que muestra el cambio de los parámetros de la red al formarse la solución sólida sin variar su estructura. Esto es comprensible, ya que las dimensiones de los átomos (moléculas, iones) de ambos componentes no son iguales.

De lo dicho debe estar claro que la serie continua de soluciones sólidas pueden formar sustancias que tienen igual tipo de red crista-

lina y distancias interplanares bastante próximas, así como también las estructuras atómicas más o menos parecidas (es decir, deben estar próximas en el Sistema periódico de elementos de D. I. Mendeléiev). La última condición es indispensable, porque, al disolverse los elementos que tienen valencia diferente, la concentración de electrones varía intensamente (es decir, la cantidad de electrones en un átomo), y esto conduce a la variación de la propia red; en este *caso no se obtiene la serie continua de soluciones sólidas* con una misma estructura de la red.

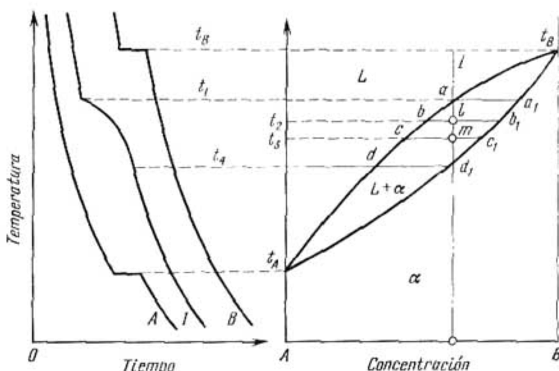



Fig. 62. Diagrama de estado y curvas de enfriamiento de la aleación del sistema con formación de una serie continua de soluciones sólidas

*En las figs. 62 y 63 se muestra el diagrama de estado del sistema* de dos componentes, en el cual durante la solidificación del fundido se forma una serie continua de soluciones sólidas. Muchas aleaciones de dos componentes tienen este diagrama de estado. Así, solubilidad ilimitada de los componentes se observa en los sistemas Cu — Ni, Fe — Ni, Fe — Co, Mo — W, Ge — Si, Bi — Sb y en otros.

La línea $t_B abcdt_A$ en la fig. 62 es la curva del líquido del diagrama; la línea $t_B a_1 b_1 c_1 d_1 t_A$, la curva del sólido. La zona comprendida entre las curvas del sólido y del líquido corresponde a la zona de equilibrio bifásico del líquido y de los cristales de la solución sólida.

Así, en la aleación *I* se encontrarán en equilibrio a la temperatura $t_2$ el líquido de composición *b* y los cristales de composición $b_1$, y a la temperatura $t_3$, el líquido de composición *c* y los cristales de composición $c_1$. *La cantidad relativa de líquido y de fase sólida se* encuentra por la regla de la palanca. Así, por ejemplo, a la temperatura $t_2$ *tiene lugar la siguiente correlación:*

$$\frac{\%\ \text{de}\ L}{\%\ \text{de}\ \alpha} = \frac{lb_1}{lb},$$

y a la temperatura $t_3$ para la misma aleación:

$$\frac{\% \text{ de } L}{\% \text{ de } \alpha}=\frac{mc_1}{mc}.$$

La suavidad del curso de la curva del líquido con el descenso gradual de la temperatura de fusión desde $t_B$ (componente de fusión difícil) a $t_A$ (componente de fusión fácil) permite hacer la conclusión de que todas las aleaciones del sistema dado tienen red cristalina de un mismo tipo. En relación con esto no tiene sentido diferenciar los conceptos «solución sólida de $A$ en $B$» y «solución sólida de $B$ en $A$»,

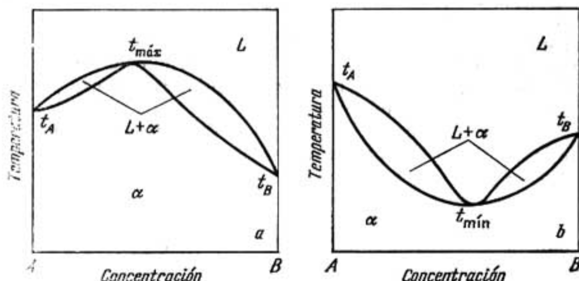



Fig. 63. Diagrama de estado del sistema con solubilidad ilimitada de los componentes en los estados líquido y sólido:
*a*, con máx, *b*, con mín

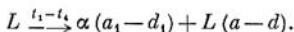
por eso se acostumbra denominar todos los cristales de la fase sólida del sistema dado solución sólida $\alpha$.

La solidificación de las aleaciones (aleación $I$) tiene lugar en el intervalo de temperaturas (desde $t_1$ hasta $t_4$), ya que el sistema se encuentra, según la regla de las fases, en estado de equilibrio monovariante:

$$F=k-y+1=2-2+1=1.$$

En este caso el proceso de cristalización se acompaña con variación de la composición tanto del líquido (en la curva del líquido), como de los cristales de la solución sólida que precipitan (en la curva del sólido).

Según el esquema de inscripción de los procesos de cristalización admitido por nosotros, se puede escribir el proceso de cristalización de la aleación $I$ así:



$$L \xrightarrow{t_1-t_4} \alpha\,(a_1-d_1)+L\,(a-d).$$

A medida de la variación de la concentración de la fase líquida con el descenso de la temperatura la cantidad de esta fase disminuye, y cuando la ordenada de la aleación cruza la curva del sólido, enton-

ces la fase líquida, cuya composición se determina en este momento *por el punto d, desaparece en absoluto y la aleación pasa completamente* al estado sólido. Hablando sobre el equilibrio entre las fases líquida y sólida a una u otra temperatura del intervalo de cristalización, no se debe olvidar que tenemos en cuenta la composición media tanto de toda la fase sólida precipitada a este momento, como de la líquida que ha quedado. Pero ya que a cada temperatura más baja las nuevas porciones de la fase sólida que precipitan se diferencian en el contenido relativo de $A$ y $B$ de las que han precipitado anteriormente (hacia la disminución en su composición de átomos del componente *de fusión difícil B), entonces es evidente que los cristales de la* aleación en el estado sólido no serán homogéneos en cuanto a la composición química. Las zonas centrales de los granos cristalinos que han sido cristalizados anteriormente, serán enriquecidos con el componente de fusión más difícil. La homogeneidad se alcanza por medio de la difusión en el estado sólido.

Para describir las curvas del líquido y del sólido del sistema con solubilidad ilimitada de los componentes en los estados líquido y sólido se hace uso de la igualdad de los potenciales químicos de am*bos componentes en las fases líquida* y *sólida que se encuentran en* equilibrio.

Introducimos las designaciones: $x_A$ y $x_B$ para las concentraciones (fracciones molares) de los componentes $A$ y $B$, respectivamente, en la fase líquida; $y_A$ e $y_B$, para las mismas concentraciones en la fase sólida; $W^{\text{líq}}$ y $W^{\text{sól}}$, para las energías de mezcla de los componentes en las fases líquida y sólida, respectivamente.

Entonces:

$$\mu_A^{\text{líq}} = \mu_0^{\text{líq}} + RT \ln x_A + (1 - x_A)^2 W^{\text{líq}} =$$
$$= H_A^{\text{líq}} - TS_A^{\text{líq}} + RT \ln x_A + (1 - x_A)^2 W^{\text{líq}}, \qquad (378)$$
$$\mu_A^{\text{sól}} = \mu_0^{\text{sól}} + RT \ln y_A + (1 - y_A)^2 W^{\text{sól}} =$$
$$= H_A^{\text{sól}} - TS_A^{\text{sól}} + RT \ln y_A + (1 - y_A)^2 W^{\text{sól}}, \qquad (379)$$
$$\mu_B^{\text{líq}} = \mu_0^{\text{líq}} \quad RT \ln x_B + (1 - x_B)^2 W^{\text{líq}} =$$
$$= H_B^{\text{líq}} - TS_B^{\text{líq}} + RT \ln x_B + (1 - x_B)^2 W^{\text{líq}}, \qquad (380)$$
$$\mu_B^{\text{sól}} = \mu_0^{\text{sól}} + RT \ln y_B + (1 - y_B)^2 W^{\text{sól}} =$$
$$= H_B^{\text{sól}} - TS_B^{\text{sól}} + RT \ln y_B + (1 - y_B)^2 W^{\text{sól}}. \qquad (381)$$

Igualando

$$\mu_A^{\text{líq}} = \mu_A^{\text{sól}} \quad \text{y} \quad \mu_B^{\text{líq}} = \mu_B^{\text{sól}},$$

obtenemos

$$T = \frac{1}{R} \; \frac{x_B^2 W^{\text{líq}} - y_B^2 W^{\text{sól}} + \Delta H_A}{\frac{1}{R} \cdot \frac{\Delta H_A}{T_A} - \ln \frac{x_A}{y_A}} \qquad (382)$$

y

$$T=\frac{1}{R}\cdot\frac{x_A^2W^{\text{líq}}-y_A^2W^{\text{sól}}+\Delta H_B}{\frac{1}{R}\cdot\frac{\Delta H_B}{T_B}-\ln\frac{x_B}{y_B}} \tag{383}$$

donde

$$\Delta H_A=H_A^{\text{líq}}-H_A^{\text{sól}},\quad \Delta H_B=H_B^{\text{líq}}-H_B^{\text{sól}},$$

$$\Delta S_A=\frac{\Delta H_A}{T_A}=S_A^{\text{líq}}-S_A^{\text{sól}},\quad \Delta S_B=\frac{\Delta H_B}{T_B}=S_A^{\text{líq}}-S_B^{\text{sól}},$$

$T_A$ y $T_B$ son las entalpías (calores), las entropías y las temperaturas de fusión de los componentes $A$ y $B$ respectivamente.

Se logra expresar la dependencia entre $T$ y $x$ e $y$ en forma implícita *sólo para el caso* $W^{\text{líq}}=W^{\text{sól}}=0$ *cuando las soluciones líquida y sólida sean ideales.* Entonces:

$$x_A=\frac{1-e^{\frac{\Delta H_B}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_B}\right)}}{e^{\frac{\Delta H_A}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_A}\right)}-e^{\frac{\Delta H_B}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_B}\right)}} \tag{384}$$

y

$$y_A=\frac{1-e^{\frac{\Delta H_B}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_B}\right)}}{1-e^{\frac{\Delta H_A}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_A}\right)-\frac{\Delta H_B}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_B}\right)}}. \tag{385}$$

Estas son las ecuaciones de Seltz. De éstas mediante la división de una por otra se puede obtener las ecuaciones de Van Laar:

$$\ln\frac{x_A}{y_A}=\frac{\Delta H_A}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_A}\right) \tag{386}$$

y

$$\ln\frac{x_B}{y_B}=\frac{\Delta H_B}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_B}\right). \tag{387}$$

No es difícil ver que cuando $y_A=1$ e $y_B=1$ las ecuaciones de Van Laar se transforman en el logaritmo de Schreder — Le Chatelier [véase las fórmulas (371) y (372)].

Un análisis interesante de las ecuaciones (382) y (383) fue hecho por D. S. Kamenetskaia. Ella mostró que cuando $W^{\text{líq}}\neq W^{\text{sól}}$, $W^{\text{líq}}<2RT$ y $W^{\text{sól}}<2RT$ las curvas del líquido y del sólido tienen un punto extremo común con las coordenadas:

$$x_B^*=y_B^*=\frac{\Delta S_A-\sqrt{\Delta S_A^2-(\Delta S_A-\Delta S_B)\left[\Delta S_A-\frac{R\Delta S_A\Delta S_B(T_A-T_B)}{W^{\text{líq}}-W^{\text{sól}}}\right]}}{\Delta S_A-\Delta S_B} \tag{388}$$

y

$$T^* = T_A + \frac{W^{\text{líq}} - W^{\text{sól}}}{RS_A} (x_B^*)^2 = T_B + \frac{W^{\text{líq}} - W^{\text{sol}}}{RS_B} (x_A^*)^2. \quad (389)$$

Entonces, si $W^{\text{líq}} < W^{\text{sól}}$, entonces $T < T_A$ y $T > T_B$, es decir, se obtiene el diagrama de estado con el máximo (fig. 63, *a*). Si $W^{\text{líq}} <$ $< W^{\text{sól}}$, entonces $T < T_A$ y $T < T_B$, es decir, se obtiene el diagrama de estado con el mínimo (fig. 63, *b*).

## § 46. Diagrama de estado con solubilidad limitada de los componentes en estado sólido

Los diagramas de estado que han sido examinados en los §§ 43 y 44, aunque se encuentran en la práctica metalúrgica y tecnológica, no obstante, son imagen simplificada e idealizada de la mayoría de

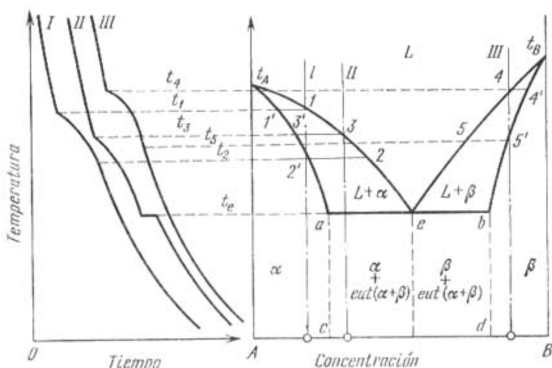



Fig. 64. Diagrama de estado y curvas de enfriamiento de las aleaciones del sistema con solubilidad limitada de los componentes en el estado sólido

los diagramas de estado. Imaginar la ausencia total de solubilidad de los componentes en estado sólido se puede sólo teóricamente pues prácticamente incluso en presencia de diferencia considerable de los átomos de las sustancias interaccionantes, debe tener lugar la formación y cierta solubilidad de soluciones sólidas (véase § 45). Sin embargo, la solubilidad puede ser tan pequeña que no puede ser determinada con los métodos empleados para el estudio de los diagramas de estado.

En la fig. 64 se presenta el diagrama de estado, en el cual ambos componentes son en todas las correlaciones solubles en el estado líquido, y en estado sólido poseen solubilidad limitada. Los átomos del componente *B* tienen la distribución estáticamente uniforme en

la red del disolvente $A$ hasta cierta concentración ($a$ o $c$) y la estructura de la aleación representa en estado sólido la solución sólida homogénea de $B$ en $A$ (solución sólida $\alpha$). La línea $ac$ es la de solubilidad máxima para la solución sólida $\alpha$. De otro lado, si al componente $B$ le agregamos el componente $A$, entonces se forma la solución sólida homogénea de $A$ en $B$ que llamamos solución sólida $\beta$. La línea $bd$ del diagrama es la de solubilidad límite para la solución sólida $\beta$.

Así, la zona $At_AacA$ en el diagrama de estado, corresponde a la solución sólida $\alpha$, la zona $Bt_BbdB$, a la solución sólida $\beta$. La línea $t_A et_B$ es la curva del líquido, y la línea $t_A aebt_B$ es la curva del sólido del diagrama. La recta $aeb$ es la horizontal eutéctica. El líquido de composición $e$ a la temperatura $t_e$ es saturado en relación a la solución sólida $\alpha$ de composición $a$ y en relación a la solución sólida $\beta$ de composición $b$, es decir, todas las aleaciones, la línea del punto figurativo de las cuales interseca durante el enfriamiento la horizontal eutéctica, tendrán como última etapa de cristalización la formación del eutéctico que consta de mezcla fina de los cristales de las soluciones sólidas $\alpha$ y $\beta$. Además, a la cristalización eutéctica en las aleaciones hipoeutécticas le precede la formación de los cristales de la solución sólida $\alpha$, y en las hipereutécticas, la formación de los cristales de la solución sólida $\beta$.

Véamos la cristalización de algunas aleaciones. El proceso de cristalización de la aleación $I$ no se diferencia en nada de la cristalización de las aleaciones del sistema con la formación de la serie continua de soluciones sólidas:

$$L\,(1-2)\xrightarrow{t_1-t_2}\alpha\,(1'-2').$$

La aleación $II$ se cristaliza en dos etapas:

$$L\xrightarrow{t_3-t_e}\alpha\,(3'-a)+\alpha\,(3-e),$$

$$L\,(e)\xrightarrow{t_e}\alpha\,(a)+\beta\,(b).$$

En este caso la fase líquida se hace saturada a la temperatura eutéctica tanto con los cristales $\alpha$, como con el componente $B$ que cristalizándose disuelve en su red cierta cantidad del componente $A$, formando la solución sólida $\beta$.

La cristalización de la aleación $III$, evidentemente, no se diferencia de la de la aleación $I$. Pero en lugar de los cristales de la solución sólida $\alpha$ se forman los cristales de la solución sólida $\beta$, con los cuales resulta saturado el líquido de la aleación $III$:

$$L\,(4-5)\xrightarrow{t_4-t_5}\beta\,(4'-5').$$

Considerando este diagrama, supongamos que la solubilidad de los componentes en el estado sólido no cambia con la temperatura (las líneas $ac$ y $bd$ son rectas verticales). Sin embargo, generalmente en la mayoría de los casos el descenso de la temperatura conduce a cierta disminución de la solubilidad (con el descenso de la temperatura dis-

minuye el límite de solubilidad tanto del componente $B$ en la red del componente $A$, como la del componente $A$ en la red del componente $B$). Esta variación se describe por las curvas $ac$ y $bd$ en la fig. 65 que representa un tipo común de diagrama de estado real con solubilidad limitada en el estado sólido.

Examinemos los procesos que transcurren durante el enfriamiento de las aleaciones de este sistema. Para nosotros presenta mayor in-

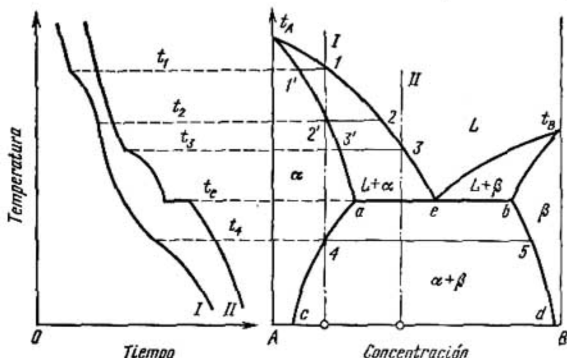



Fig. 65. Diagramas de estado y curvas de enfriamiento de las aleaciones del sistema con solubilidad limitada en el estado sólido (en el caso de la variación de la solubilidad con la temperatura)

terés las aleaciones $I$ y $II$ (fig. 65). La primera etapa de cristalización de la aleación $I$ puede escribirse así:

$$L \xrightarrow{t_1-t_2} \alpha(1'-2')+L(1-2).$$

En el intervalo de temperaturas desde $t_2$ hasta $t_4$ tiene lugar el simple enfriamiento sin algunas transformaciones, después de lo cual

$$\alpha(2') \xrightarrow{t_4-t_{\text{amb}}} \alpha(4-c)+\beta(5-d).$$

Los átomos del componente $B$ al salir de la red de la solución sólida $\alpha$, forman la red del componente $B$, la que contiene cierta cantidad de átomos del componente $A$, es decir, se forma la solución sólida $\beta$.

La aleación $II$ se cristaliza en tres etapas:

$$L \xrightarrow{t_3-t_e} \alpha(3'-a)+L(3-e), \qquad L \xrightarrow{t_e} \alpha(a+\beta(b)),$$

$$\alpha(a) \xrightarrow{t_e-t_{\text{amb}}} \alpha(a-c),$$

$$\beta(b) \xrightarrow{t_e-t_{\text{amb}}} \beta(b-d).$$

Los sistemas que tienen diagrama de estado del tipo examinado, son muy numerosos. Entre ellos se puede nombrar Zn — Cd, Cu — Ag, Cr — Ni, Sn — Pb, $KNO_3$ — $NaNO_3$ y otros.

El fenómeno de solubilidad limitada en estado sólido puede tener lugar en el sistema con la formación del compuesto químico estable (fig. 66), y en el sistema con la formación del compuesto inestable (fig. 67). En estos sistemas se forman la solución sólida α a base de la red del componente $A$, la solución sólida β a base de la red del componente $B$ y la solución sólida γ a base de la red del compuesto químico $A_xB_y$ que frecuentemente se denomina *fase de transición*.

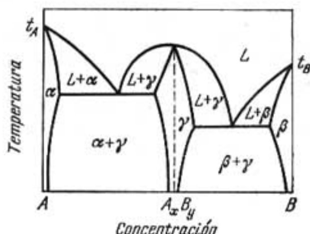


Fig. 66. Diagrama de estado del sistema con solubilidad limitada en estado sólido cuando los componentes forman el compuesto químico estable

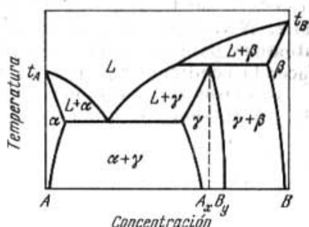


Fig. 67. Diagrama de estado del sistema con solubilidad limitada en el estado sólido cuando los componentes forman el compuesto químico inestable

Hagamos una serie de observaciones sobre las fases de transición.

En primer lugar se debe prestar atención en que componentes diferentes pueden formar fases de transición con intervalos de homogeneidad diferentes en el eje de concentraciones. Además, unos mismos componentes pueden formar varias fases de transición en el sistema.

La ausencia del intervalo de homogeneidad puede representarse sólo teóricamente. En la práctica éste siempre puede ser descubierto, si se utilizan los métodos de investigación suficientemente sensibles.

Las fases de transición pueden ser soluciones sólidas de sustitución (véase el § 45) a base del compuesto. En una serie de casos se pueden encontrar soluciones sólidas de sustracción. En este caso la solución sólida a base de la red del compuesto químico se forma no mediante el reemplazo del átomo de un componente en los ángulos de la red por otro átomo, como en las soluciones sólidas de sustitución, sino sustrayendo los átomos de cierto número de nodos de la red y dejando estos nodos vacios. Así transcurre disolución del oxígeno en el óxido ferroso FeO (al añadir el oxígeno se liberan los nodos que han sido ocupados por los átomos de hierro), del titanio o del vanadio en el carburo de titanio o de vanadio, respectivamente (se forman los lugares vacíos en los nodos, anteriormente ocupados por el carbono).

*Las soluciones sólidas de sustracción a veces se denominan soluciones* sólidas con red defectuosa.

Las fases de transición pueden ser formadas así, que los átomos del metal se disponen en los nodos de una de las redes cristalinas simples (cúbica centrada en el cuerpo, cúbica centrada en las caras o hexagonal compacta), y los átomos del metaloide se introducen en los lugares vacíos de esta red. Tales fases de transición se denominan soluciones sólidas de introducción o fases de introducción. Los carburos y los nitruros de los metales de transición son representantes *típicos de las fases de introducción* (WC, TaC, NbC, TiC, VC, TaN, TiN, WN, ZrN, VN y otros). Como regla, la relación de los radios atómicos para la formación de las fases de introducción, debe satisfacer la condición $r_{metaloide} < 0,6\ r_{metal}$.

Las fases de transiciones, como ya fue señalado, se forman a base de los compuestos químicos de los componentes. La composición de este compuesto se establece de acuerdo con los resultados del estudio de la dependencia de las propiedades físicas en función de la composición química en los límites del intervalo de homogeneidad *de la fase de transición. Al intersecar la ordenada del compuesto* químico se observa una variación brusca de la regularidad de influencia de la composición en la propiedad física a considerar (en la curva propiedad—composición se observa el *punto singular*). Llámanse *daltonidas* las fases de transición con compuesto en el intervalo de homogeneidad, en las cuales caen los puntos singulares en las curvas de la dependencia entre las propiedades y la composición.

Mas si en el intervalo de homogeneidad de la fase de transición no se descubren los puntos singulares en las curvas de la dependencia *entre las propiedades y la composición, entonces estas fases de transición* se denominan *berthollidos* y se consideran como soluciones sólidas a base de los compuestos imaginarios (que no existen a las condiciones dadas).

Ya nos conocimos con las particularidades de la transformación (véase la fig. 57) que lleva la denominación de peritéctica. Ahora examinemos otro caso de transformación peritéctica que se diferencia del examinado, en que la temperatura del inicio de la cristalización aumenta continuamente en el sistema al pasar de un componente *a otro (fig. 68). Tal tipo de diagrama de estado lo tienen los sistemas* Cu — Co, $NaNO_3$ — $AgNO_3$ y otros.

La presencia de solubilidad limitada de los componentes en el estado sólido conduce en este caso a que la solución líquida, que se encuentra en equilibrio con dos soluciones saturadas, contiene mayor cantidad sólo de un componente que cada una de las soluciones sólidas. Con esta circunstancia se determina una serie de particularidades en la cristalización de las aleaciones que pertenecen a este tipo.

Examinemos la cristalización de la aleación *I*. Desde el punto *1* hasta el *punto c el proceso no tiene ningunas particularidades y se* reduce a la formación de los cristales de la solución sólida β, cuya composición varía según la curva del sólido desde el punto *1* hasta

el punto *d*. Ahora la composición del líquido varía según la curva del líquido desde el punto *1* hasta el punto *a*. La aleación en el punto *c* consta de la fase líquida de composición del punto *a*. Sin embargo, la fase líquida en el punto *c*, además, es saturada con cristales de composición α del punto *c* que deben desprenderse en condiciones de cierto sobreenfriamiento. Con el paso del sistema del estado bifásico al trifásico el número de grados de libertad será igual a cero:

$$F = k - y + 1 = 2 - 3 + 1 = 0,$$

por consiguiente, la transformación debe transcurrir a temperatura constante. En este caso tiene lugar la transformación peritéctica, ya

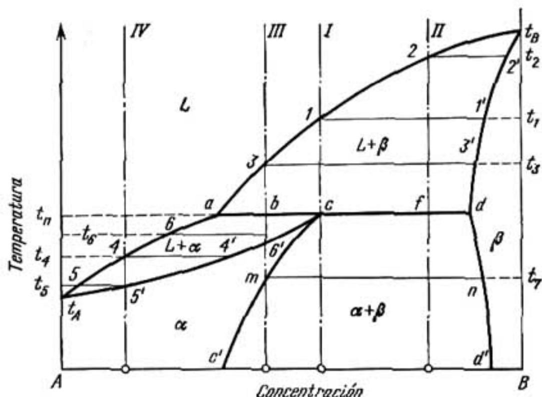



Fig. 68. Diagrama de estado del sistema en el caso de la solubilidad limitada de los componentes cuando existe la transformación peritéctica

conocida por nosotros, que se reduce al desprendimiento de cristales de la solución sólida α mediante la interacción de los cristales de la solución sólida β, que anteriormente se desprendieron, con la fase líquida, es decir, los cristales β interaccionan con la fase líquida y sólo a esta condición se forman cristales α. Esta transformación en la aleación *I* transcurrirá hasta la desaparición completa de los cristales β y de la fase líquida. El posterior enfriamiento de la aleación provoca el desprendimiento de los cristales de la solución sólida β debido a la disminución de la solubilidad del componente *B* en la solución sólida α. Si el enfriamiento se realiza con suficiente lentitud, la composición de la solución sólida α debe variar por la línea *cc'*, y la composición de la solución sólida β, por la línea *dd'*.

De ese modo, el proceso de cristalización de la aleación *I* se puede escribir del siguiente modo:

$$L \xrightarrow{t_1-t_n} \beta\,(1'-d)+L\,(1-a),$$

$$L\,(a)+\beta\,(d) \xrightarrow{t_n} \alpha\,(c),$$

$$\alpha \xrightarrow{t_n-t_{\text{amb}}} \alpha\,(c-c')+\beta\,(d-d').$$

La cantidad relativa de fases líquida y sólida en la aleación *I* en el principio de la transformación peritéctica

$$\frac{\%\ \text{de}\ L}{\%\ \text{de}\ \beta}=\frac{cd}{ac}$$

corresponde exactamente a la transformación completa del líquido y de los cristales β en los cristales α a temperatura constante.

Es evidente que al cristalizarse la aleación *II* tenemos otra correlación:

$$\frac{\%\ \text{de}\ L}{\%\ \text{de}\ \beta}=\frac{fd}{af}<\frac{cd}{ac},$$

*es decir, el líquido desaparece antes de que se disuelvan todos los* cristales β. En relación con esto la cristalización de la aleación *II* se verifica del siguiente modo:

$$L \xrightarrow{t_2-t_n} \beta\,(2'-d)+L\,(2-d),$$

$$L\,(a)+\beta\,(d) \xrightarrow{t_n} \alpha\,(c)+\beta\,(\text{exceso}),$$

$$\alpha\,(c) \xrightarrow{t_n-t_{\text{amb}}} \alpha\,(c-c'),$$

$$\beta(d) \xrightarrow{t_n-t_{\text{amb}}} \beta\,(d-d').$$

En la aleación *III* a diferencia de las aleaciones anteriores debido a la transformación peritéctica desaparece no la fase líquida, sino los cristales de la solución sólida β ya que, según la regla de la palanca:

$$\frac{\%\ \text{de}\ L}{\%\ \text{de}\ \beta}=\frac{bd}{ab}>\frac{cd}{ac}.$$

Al final de la transformación peritéctica cuando quedan dos fases, la solución líquida de composición del punto *a* y los cristales de la solución sólida α de composición del punto *c*, la aleación se cristaliza por vía habitual para la cristalización de las soluciones sólidas. Del líquido que varía su composición desde *a* hasta *b*, se precipitan los cristales α, cuya composición varía desde *c* hasta *b'*. En el intervalo de temperaturas desde $t_6$ hasta $t_7$ tiene lugar el simple enfriamiento, *pero empezando de la temperatura* $t_7$ *hasta la temperatura* ambiente ocurre la variación de la solubilidad que provoca el des-

prendimiento de los cristales β a partir de los α. Así, pues, para la aleación *III* tenemos las siguientes etapas de cristalización y de recristalización en el estado sólido:

$$L \xrightarrow{t_3-t_n} \beta\,(3'-d)+L\,(3-a),$$

$$L\,(a)+\beta\,(d) \xrightarrow{t_n} \alpha\,(c)+L\ (\text{resto}),$$

$$L\,(a-b) \xrightarrow{t_n-t_6} \alpha\,(c-6').$$

Después sigue el simple enfriamiento en el intervalo de temperaturas desde $t_6$ hasta $t_7$ y finalmente,

$$\alpha \xrightarrow{t_7-t_{\text{amb}}} \alpha\,(m-c')+\beta\,(n-d').$$

La aleación *IV* se cristaliza como solución sólida monofásica:

$$L\,(4-5) \xrightarrow{t_4-t_5} \alpha\,(4'-5').$$

Es fácil imaginar la estructura final de las aleaciones, el proceso de cristalización de las cuales fue examinado. Así, la aleación *IV* contendrá a la temperatura ambiente sólo cristales de la solución sólida α. Las aleaciones *I* y *III* constarán de cristales de la solución sólida α, con la particularidad de que la aleación *III* contendrá gran cantidad de estas separaciones. Finalmente, la estructura de la aleación *II* representará el conglomerado de cristales de la solución sólida α que se han formado como resultado de la transformación peritéctica, y de los cristales de la solución sólida α que no se han disuelto durante esta transformación.

## § 47. Diagrama de estado con solubilidad limitada (separación) en el estado líquido

En el sistema, cuyo diagrama de estado se presenta en la fig. 69, la homogeneidad de la fase líquida se altera en un cierto intervalo de temperaturas y de concentraciones (la zona *anckdmb* del diagrama).

Más abajo de la línea *anckdmb* se forman en el sistema, en lugar de la solución homogénea de dos sustancias, dos fases líquidas inmiscibles, la solución de *A* en la *B* (su composición se determina por los puntos de la línea *kb*) y la solución de *B* en la *A* (su composición se determina por los puntos de la línea *kd*). Las curvas semejantes en los diagramas de estado se denominan líneas *de saturación límite* o *de separación*.

En vista de que en el estado líquido no hay alguna estructura estricta, a diferencia de los cuerpos sólidos (red cristalina), entonces es indiferente por principio, cuál de los dos componentes líquidos (*A* o *B*) tomar por disolvente. Generalmente se acostumbra conside

rar por disolvente aquel componente que entra en la fase líquida dada en mayor cantidad.

En las aleaciones, cuyas composiciones se encuentran a la derecha o a la izquierda de la zona de solubilidad limitada, la concentración del segundo componente es insuficiente para formar la segunda fase líquida. El sistema a la temperatura más alta que $t_k$ con todas concentraciones de $A$ y $B$ se queda en estado de solución homogénea (esto se explica por el aumento de la solubilidad mutua que tiene lugar en este caso al subir la temperatura).

Examinemos el proceso de cristalización de la aleación *I* (en la zona de separación). A la temperatura $t_2$ cuando el punto representativo de esta aleación se encuentre en la línea *akb*, de la fase líquida

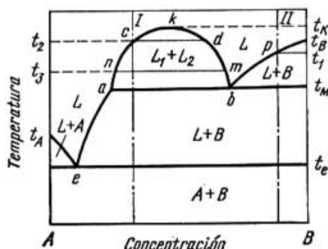



Fig. 69. Diagrama de estado con solubilidad limitada (separación) en el estado líquido

homogénea empiezan a surgir las gotas de la segunda fase líquida de composición del punto *d*. Con el siguiente descenso de la temperatura aumentan las dimensiones de estas gotas y la composición de la segunda fase variará a lo largo de la línea *kb* desde el punto *d* hacia el aumento de la concentración del componente $B$ en ésta hasta el punto *b*. En este caso varía la composición de la fase líquida inicial a lo largo de la línea *ka* hacia la disminución de la concentración del componente $B$ en ésta desde el punto *c* hasta el punto *a*.

De ese modo, en el caso dado tiene lugar la transición difusiva del componente $B$ de la fase líquida inicial a la nueva que se ha formado y el siempre creciente enriquecimiento de la última con el componente $B$. Al lograr cierta temperatura $t_m$ esta fase se hace saturada por completo con el componente $B$ (composición de esta fase se determina por el punto *b*) y empieza el desprendimiento del componente $B$ (que llega a ser excesivo a esta temperatura) en la fase sólida, es decir, comienza la cristalización del componente $B$.

La fase líquida, de la cual se desprende a la temperatura $t_m$ el componente $B$, se empobrece en éste y su composición se aproxima a la de la segunda fase líquida (composición del punto *a* a la temperatura $t_m$).

Según la regla de las fases, esta transformación que ha recibido la denominación de transformación *monotéctica*, transcurre a tempe-

ratura constante:

$$F = k - y + 1 = 2 - 3 + 1 = 0,$$

en vista de que $y$ representa dos fases líquidas $L\ (a)$ y $L\ (b)$ y una fase sólida $B$. Con esto no varía la composición del líquido $L\ (a)$ (punto $a$).

Por consiguiente, el calor que se libera durante la cristalización del componente $B$ resulta suficiente para compensar las pérdidas térmicas del sistema en la termotransferencia al espacio circundante, y la temperatura del sistema no cambia. Pues, el proceso de cristalización del componente $B$ de la fase líquida que lo desprende, tiene lugar por analogía con el proceso de su cristalización del fundido del componente puro $B$, pero con tal diferencia que al final de este proceso la fase líquida no desaparece sino sólo varía su composición (desde el punto $b$ hasta el $a$). De ese modo, después del proceso monotéctico el sistema tendrá sólo dos fases: cristales del componente $b$ y líquido de composición del punto $a$, y el sistema entonces se encontrará en estado de equilibrio monovariante:

$$F = k - y + 1 = 2 - 2 + 1 = 1.$$

Con el siguiente descenso de la temperatura empieza a variar la composición de la fase líquida a lo largo de la curva del líquido (desde $a$ hasta $e$) con el depósito del componente $B$ en la fase sólida. Después, del líquido de composición $e$ que es líquido eutéctico, tiene lugar la cristalización del eutéctico $(A + B)$.

Así, pues, la cristalización de la aleación transcurre del siguiente modo:

$$L \xrightarrow{t_2 - t_m} L\,(c - a) + L\,(d - b),$$

$$L\,(b) \xrightarrow{t_m} L\,(a) + B,$$

$$L \xrightarrow{t_m - t_e} L\,(a - e) + B, \quad L\,(e) \xrightarrow{t_e} \text{eut}\,(A + B).$$

La estructura definitiva de la aleación $I$ constará de los cristales primarios $B$ y del eutéctico $(A + B)$ que los rodea.

La cristalización de la aleación $II$ se diferenciará de la aleación $I$ por el hecho de que ésta comienza desde el depósito de los cristales primarios del componente $B$ a la temperatura $t_1$. De ese modo, en este caso tendremos:

$$L \xrightarrow{t_1 - t_m} B + L\,(p - b), \quad L\,(b) \xrightarrow{t_m} B + L\,(a),$$

$$L \xrightarrow{t_m - t_e} B + L\,(a - e), \quad L\,(e) \xrightarrow{t_e} \text{eut}\,(A + B).$$

La horizontal $at_m$ en el diagrama lleva la denominación de *horizontal monotéctica*. Todas las aleaciones, cuyos puntos representati-

vos no caen en esta horizontal, se cristalizan como las aleaciones eutécticas comunes con desprendimiento de cristales primarios del componente $A$ o del $B$ y del eutéctico $(A + B)$. La cristalización de

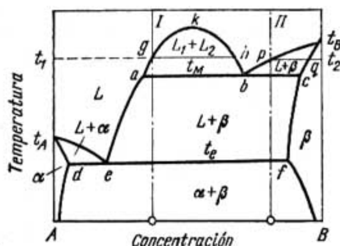



Fig. 70. Diagrama de estado monotéctico cuando los componentes forman las zonas de solubilidad limitada

este sistema puede tener lugar con formación de soluciones sólidas de los componentes. En este caso el diagrama adquiere el aspecto mostrado en la fig. 70.

La cristalización de las aleaciones de este sistema se verifica del siguiente modo:

la aleación $I$

$$L \xrightarrow{t_1-t_m} L\,(g-a) + L\,(h-b),$$

$$L\,(b) \xrightarrow{t_m} L\,(a) + \beta\,(c),$$

$$L \xrightarrow{t_m-t_e} L\,(a-e) + \beta\,(c-f),$$

$$L\,(e) \xrightarrow{t_e} \text{eut}\,[\alpha\,(d) + \beta\,(f)];$$

la aleación $II$:

$$L \xrightarrow{t_2-t_m} \beta\,(q-c) + L\,(p-b),$$

$$L\,(b) \xrightarrow{t_m} L\,(a) - \beta\,(c),$$

$$L \xrightarrow{t_m-t_e} L\,(a-e) + \beta\,(c-f),$$

$$L\,(e) \xrightarrow{t_e} \text{eut}\,[\alpha\,(d) + \beta\,(f)].$$

En muchos sistemas se observa la separación en el estado líquido. Así, por ejemplo, zonas considerables de separación se tienen en los diagramas de estado de los sistemas Cu — Pb, Cu — Cr, Al — Te, Cu — S, Zn — Pb, Si — Na, Pb — Ga y en otros.

## § 48. Ritmo (intensidad) de cristalización

Examinemos en el sistema con solubilidad ilimitada en los estados líquido y sólido las dos aleaciones *I* y *II* (fig. 71, *a*) que tienen iguales intervalos de cristalización. Comparando la masa de los cristales que se han formado en estas aleaciones durante su enfriamiento hasta el centro del intervalo de cristalización, se puede ver que a este momento en la aleación *I* más de la mitad de su masa aún queda líquida, y en la aleación *II* más de la mitad de su masa se convierte

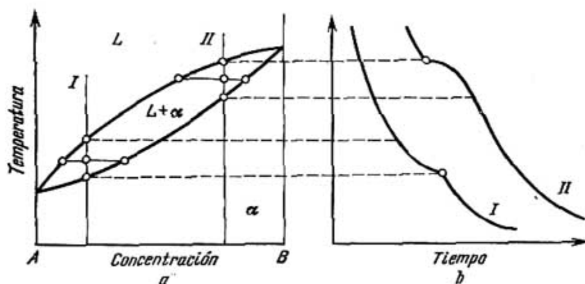



Fig. 71. Comparación de las cantidades de fase que se ha cristalizado en las dos (*I* y *II*) aleaciones (*a*) y de sus curvas de enfriamiento (*b*) en el sistema con solubilidad limitada en los estados líquido y sólido

en cristales. Las aleaciones *I* y *II* se diferencian por la disposición relativa de las curvas del líquido y del sólido. Se puede ver que la diferencia en la cristalización de las aleaciones *I* y *II* influye también en el carácter de las curvas de enfriamiento (fig. 71, *b*).

Para caracterizar el incremento de la cantidad de cristales cuando la aleación pasa el intervalo de cristalización, se introduce el concepto de *ritmo* o de *intensidad de cristalización* ($i$). Este concepto puede ser expresado cuantitativamente como la derivada de la fracción de la fase sólida $q$ respecto a la temperatura $t$, tomada con signo opuesto:

$$i = -\frac{dq}{dt}. \qquad (390)$$

Las transformaciones invariantes, por ejemplo, las cristalizaciones eutéctica y peritéctica, se caracterizan por el valor del ritmo $i = \infty$. Para las transformaciones monovariantes la magnitud $i$ será finita.

Designemos la ecuación de la curva del líquido $L(t)$, y la de la curva del sólido $\alpha(t)$. En el intervalo de cristalización de la aleación $C$ a cualquier temperatura desde $t_1$ hasta $t_f$ se puede encontrar la correlación de las masas de las fases líquida y sólida (fig. 72). A las

temperaturas $t + dt$ y $t$ la porción de los cristales constituye $q'' = \frac{a''d''}{a''b''}$ y $q' = \frac{a'd'}{a'b'}$, respectivamente. Al variar la temperatura en $dt$ la variación de la porción del líquido constituye:

$$dq = q'' - q' = \frac{L(t+dt) - C}{L(t+dt) - \alpha(t+dt)} - \frac{L(t) - C}{L(t) - \alpha(t)}. \tag{391}$$

Tomando en consideración que

$$L(t + dt) = L(t) + L'(t)\,dt \tag{392}$$

y

$$\alpha(t + dt) = \alpha(t) + \alpha'(t)\,dt, \tag{393}$$

donde $L'(t)$ y $\alpha'(t)$ son las derivadas de las ecuaciones de las curvas

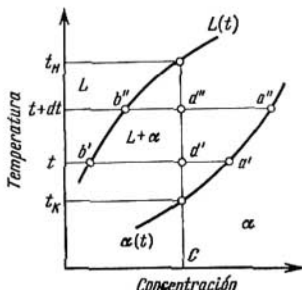



Fig. 72. Esquema para la deducción de *la ecuación básica* del ritmo de cristalización

del líquido y del sólido respecto a la temperatura, respectivamente, obtenemos:

$$dq = \frac{C[L'(t) - \alpha'(t)] + L(t)\,\alpha'(t) - L'(t)\,\alpha'(t)}{[L(t) - \alpha(t)]^2}\,dt. \tag{394}$$

En resumen obtenemos la ecuación básica del ritmo de cristalización

$$i = -\frac{C[L'(t) - \alpha'(t)] + L(t)\,\alpha'(t) - L'(t)\,\alpha(t)}{[L(t) - \alpha(t)]^2}. \tag{395}$$

Esta ecuación refleja, en aspecto más general, la relación del ritmo de cristalización con el curso de las curvas del líquido y del sólido del diagrama de estado. La función de ritmo $i(C, t)$ se representa por la superficie, cuya particularidad característica es su carácter lineal: la ecuación (395) es lineal respecto a $C$ y las líneas de intersección de la superficie $i(C, t)$ con los planos isotérmicos son rectas.

Examinemos algunos ejemplos especiales.

La función de ritmo se simplifica sustancialmente en el caso del diagrama de estado con el eutéctico simple

$$i = \frac{CL'(t)}{L^2(t)}, \tag{396}$$

ya que $\alpha(t) = 0$; en el caso de la curva del líquido rectilínea

$$L(t) = -at + b \tag{397}$$

para la función de ritmo obtenemos:

$$i = \frac{aC}{(b-at)^2}. \tag{398}$$

En este caso la función de ritmo a lo largo de la curva del líquido tendrá el aspecto

$$i = \frac{a}{(b-at)^2} - \frac{a}{C}, \tag{399}$$

ya que $C = -at + b$.

Se puede ver que en el sistema con eutéctico simple, al bajar la temperatura de la aleación en el intervalo de cristalización, tiene lugar la disminución monótona del ritmo de cristalización. Este aumenta directamente proporcional al contenido del segundo componente desde el valor cero cuando su concentración es nula. El ritmo de cristalización disminuye con el aumento del ángulo entre la línea $L(t)$ y el sentido positivo del eje de las temperaturas. El ritmo también disminuye con el aumento del intervalo de cristalización.

El ritmo varía a lo largo de la curva del líquido del siguiente modo: crece a medida de la aproximación a la temperatura de fusión del componente puro.

En la fig. 73 se dan los resultados de los cálculos para $L(t) = -0{,}001t + 0{,}5$.

Si la curva del líquido del diagrama de estado tiene aspecto no lineal, la función de ritmo adquiere una serie de particularidades. Cuando $L''(t) < 0$ (convexidad de la curva del líquido está dirigida hacia abajo) a medida de la disminución de la temperatura de la aleación disminuye el ritmo debido al crecimiento simultáneo del denominador $L^2(t)$ y a la disminución del numerador $L'(t)$, mientras que en el caso de la curva del líquido rectilínea la disminución del ritmo tiene lugar sólo a cuenta del crecimiento del denominador $L^2(t)$. De ese modo, cuando la curva del líquido es convexa la disminución del ritmo con el descenso de la temperatura se realiza más bruscamente, que cuando la curva del líquido es rectilínea.

Cuando la curva del líquido es cóncava $L''(t) > 0$ el crecimiento del denominador $L^2(t)$ va acompañado con el aumento del numerador $L'(t)$, lo que con valores determinados de la temperatura empieza a reflejarse en el carácter de la variación del ritmo alterando la monotonía de su variación. Parte de las líneas isorrítmicas cruza tres veces la curva del líquido.

En la fig. 74 se presenta la función de ritmo para la curva del líquido del diagrama con eutéctico simple:

$$L(t) = \frac{116{,}65}{116{,}5+t} - 0{,}1. \tag{400}$$

Siguiendo la variación del ritmo a lo largo de la curva del líquido, observamos el mínimo ($i = 34{,}3 \cdot 10^{-4}$, $t = 417°$ C y $C = 0{,}1$).

Para investigar la función de ritmo del diagrama de estado del sistema con solubilidad ilimitada en los estados líquido y

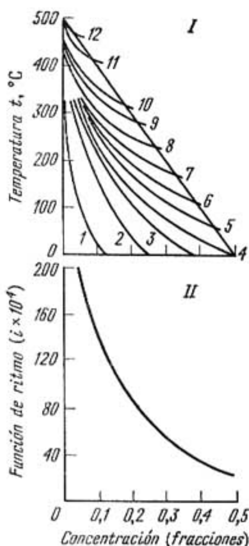



Fig. 73. Representación de la función de ritmo para el caso de la curva del líquido rectilínea en el sistema con eutéctico simple:

*I*, líneas isorrítmicas en el campo del diagrama de estado: *1*—5, *2*—10, *3*—15, *4*—40, *5*—25, *6*—30, *7*—35, *8*—40, *9*—45, *10*—50, *11*—100, *12*—200, *II*, variación del ritmo a lo largo de la curva del líquido, $L(t) = -at + b$, $a = 0{,}001$ y $b = 0{,}5$

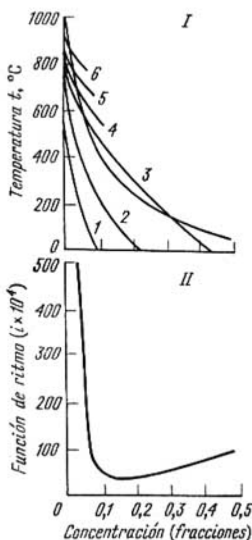



Fig. 74. Representación de la función de ritmo para el caso de la curva del sólido curvilíneo en el sistema con el eutéctico simple:

*I*, líneas isorrítmicas en el campo del diagrama de estado: *1*—10; *2*—25; *3*—50; *4*—100; *5*—200; *6*—500; II, variación del ritmo a lo largo de la curva del líquido

$$L = \frac{116{,}65}{166{,}5 + t} - 0{,}1$$

sólido, presentamos la curva del líquido en la forma:

$$L(t) = \frac{a_1(1 - bt)}{a_1 + (1 - a_1)\,bt}, \tag{401}$$

y la curva del sólido en la forma:

$$\alpha(t) = \frac{a_2(1 - bt)}{a_2 + (1 - a_2)\,bt}, \tag{402}$$

donde $a_1$ y $a_2$ son los parámetros que determinan la posición y la forma de las curvas, y $b$ es el factor de escala.

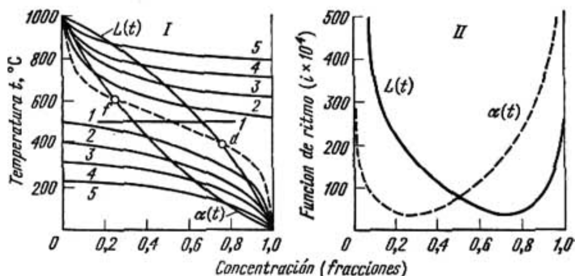



Fig. 75. Representación de la función de ritmo para el caso de la solubilidad ilimitada de los componentes en los estados líquido y sólido:

*I*, líneas isorrítmicas en el campo del diagrama de estado, *1*—26.7; *2*—30; *3*—40; *4*—60; *5*—100; II, variación del ritmo de las curvas a lo largo del líquido $L(t)$ y del sólido $\alpha(t)$, $a_1 = 1/a_2 = 1/2$, $b = 1 \cdot 10^{-3}$ [véase la ecuación (403)

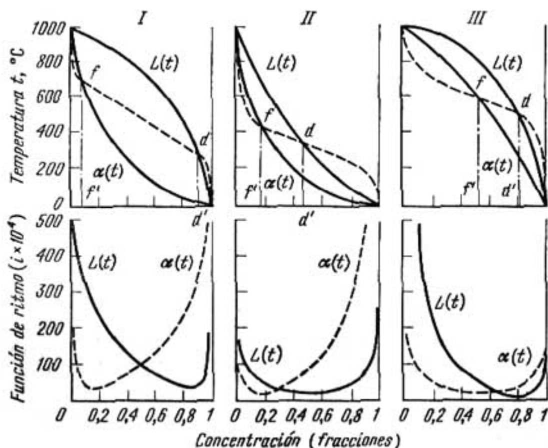



Fig. 76. Posición de la línea de sumidero y variación del ritmo de cristalización a lo largo de las curvas del líquido $L(t)$ y del sólido $\alpha(t)$ para los casos de $a_1 = 1/a_2 = 1/5\,(I)$; $a_1 = 1/5$; $a_2 = 1/2\,(II)$; $a_1 = 2$ y $a_2 = 5\,(III)$

La función de ritmo tiene el aspecto:

$$i = -b\,\frac{C\,[a_1a_2\,(1-bt)^2] - a_1a_2\,(1+bt)^2}{(a_2-a_1)\,(bt)\,(1-bt)^2}. \qquad (403)$$

Esta función tiene discontinuidad, siendo $t = 0$, $t = 1/b$ y $a_1 = a_2$. La ecuación de la proyección de la línea de sumidero de la superficie de la función de ritmo la obtenemos de $\partial i/\partial t = 0$. Entonces:

$$a_1a_2\,(1 - C)\,(1 - bt)^2 - C\,(bt)^3 = 0. \qquad (404)$$

En la fig. 75 se presenta la función de ritmo para el caso $a_1 = 1/a_2 = 1/2$ y $b = 1\cdot 10^{-3}$. La proyección de la línea de sumidero se señala con trazos. Allí mismo se puede seguir (fig. 75, *b*) la variación del ritmo a lo largo de las curvas del líquido y del sólido. El ritmo de cristalización crece infinitamente tanto para el principio, como para el final del intervalo de cristalización a medida de la aproximación a las ordenadas extremas pasando a través del mínimo.

En la fig. 76 se presenta la solución de problemas análogos para una serie de otros casos. A las curvas del líquido y del sólido de los diagramas se les dan diferentes configuraciones; en el campo de los diagramas de estado se trazan las proyecciones de las líneas de sumidero y más abajo se muestra la variación del ritmo a lo largo de las curvas del líquido y del sólido. Las aleaciones que se encuentran a la izquierda de $f'$, se cristalizan con un ritmo que va disminuyendo monótonamente. Las aleaciones que se encuentran a la derecha de $d'$, a la inversa, se cristalizan con aumento del ritmo. Con la disminución de la temperatura el ritmo de cristalización de las aleaciones que se encuentran entre $f'$ y $d'$, primero baja, y después del encuentro del punto representativo con la proyección de la línea de sumidero de la función de ritmo aumenta. Hay aleaciones cuyo ritmo de cristalización es igual en el principio y en el final de la cristalización.

## § 49. Presión del vapor saturado de los componentes de la solución

Hasta el presente al estudiar los diagramas de estado bicomponentes se consideró que la presión del vapor saturado de los componentes era constante o infinitesimal. Sin embargo, ésta puede ser calculada con ayuda de la teoría de las soluciones. La investigaciones muestran que las presiones de vapor de los componentes pueden ser considerables y pueden variar esencialmente con la concentración y temperatura.

Registremos las dependencias de la presión del vapor saturado de los componentes $A$ y $B$ en función de sus concentraciones y de la temperatura. Al principio hacemos uso de la ley de Raoult [ecuación (405) y (406)] y de las concentraciones activas [ecuación (247)], y después pasamos a los coeficientes de actividad [ecuación (248)] y a las energías de mezcla (ecuaciones (231), (233), (238) y (251)].

Obtenemos:

$$p_A = p_A^{\circ} a_A \tag{405}$$

y

$$p_B = p_B^{\bullet} a_B; \tag{406}$$

$$p_A = p_A^{\bullet} f_A x_A \tag{407}$$

y

$$p_B = p_B^{\bullet} f_B x_B. \tag{408}$$

Aquí $p_A$ y $p_B$ son las presiones del vapor saturado de los componentes $A$ y $B$ por encima de la solución con la concentración de estos componentes $x_A$ y $x_B$, respectivamente (además, $x_A + x_B = 1$), $p_A^{\circ}$ y $p_B^{\circ}$ son las presiones del vapor saturado de los componentes puros $A$ y $B$. Luego,

$$p_A = p_A^{\bullet} x_A e^{x_B^2 W/RT}; \tag{409}$$

$$p_B = p_B^{\bullet} x_B e^{x_A^2 W/RT}. \tag{410}$$

Tomando en consideración que

$$\ln p_A^{\circ} = -\frac{\Delta H_{ev\,A}}{RT} + \text{const} \tag{411}$$

y

$$\ln p_B^{\circ} = -\frac{\Delta H_{ev\,B}}{RT} + \text{const}, \tag{412}$$

obtenemos:

$$p_A = \text{const}_A x_A e^{-\frac{\Delta H_{ev\,A} - x_B^2 W}{RT}} \tag{413}$$

$$p_B = \text{const}_B x_B e^{-\frac{\Delta H_{ev\,B} - x_A^2 W}{RT}}, \tag{414}$$

donde $\Delta H_{ev\,A}$ y $\Delta H_{ev\,B}$ son las entalpías de evaporación de lo componentes $A$ y $B$, respectivamente; $\text{const}_A$ y $\text{const}_B$ son las cons tantes en las ecuaciones de la dependencia de la presión del vapor saturado de estos componentes en función de la temperatura. Conociendo $W$, así como $p_A^{\circ}$ ó $\Delta H_{ev\,A}$ y $\text{const}_A$, se puede calcular la presión del vapor saturado del componente $A$ por encima de la solución a cualquier temperatura y concentración. La presión del vapor saturado del componente $B$ puede calcularse análogamente o por la diferencia ya que

$$p_{tot} = p_A + p_B. \tag{415}$$

No es difícil deducir que cuando $W = 0$ ó $f = 1$, es decir, para las soluciones ideales, las isotermas de la presión del vapor saturado de los componentes y la presión total están relacionadas linealmente con la concentración átomica (o molar).

Si los átomos o las moléculas de signos iguales en la solución interaccionan uno con otro con mayor energía que los de signos con-

trarios ($W > 0$ ó $f > 1$, «desviación positiva de la idealidad»), entonces la presión del vapor saturado de los componentes será mayor que en el caso de la solución ideal. Cuando $W < 0$ ó $f < 0$ («desviación negativa de la idealidad») la presión del vapor saturado de los componentes por encima de la solución será menor que en el caso de la solución ideal.

La fig. 77 muestra esquemáticamente cómo varían las presiones del vapor saturado de los componentes y la presión total para diferentes casos de su interacción.

Es importante poner atención en el hecho de que durante el equilibrio de fases, es decir, en las zonas bifásicas cristales—líquido, cristales—cristales y líquido—líquido, las presiones del vapor saturado

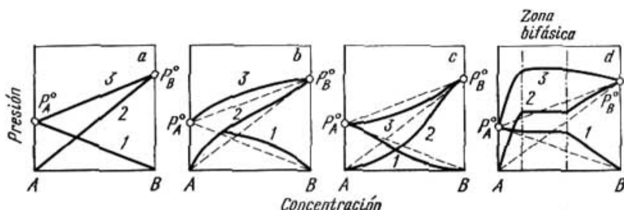



Fig. 77. Variación de la presión del vapor saturado de los componentes $A$ (1) y $B$ (2) y de la presión total $P_{tot}$(3) con los diferentes tipos de interacción de los componentes en las aleaciones:

*a*, solución ideal, *b*, desviación positiva ($W > 0$ ó $f > 1$) y *c*, negativa ($W < 0$ o $f < 1$) de la idealidad respectvamente, *d*, equilibrio entre dos soluciones

*de los componentes por encima de las fases en equilibrio son iguales* y la presión total en los límites de la zona bifásica se queda constante a la temperatura dada.

La presión del vapor saturado de los componentes por encima de la solución debe diferenciarse de la presión externa. La presión externa se puede denominar, en caso especial, «de émbolo». La presión de émbolo puede transmitirse o bien directamente a la solución o a la aleación que se encuentra en estado de condensación, o bien por medio del gas inerte o neutral o del líquido. Sin embargo, la fase gaseosa bajo el émbolo puede ser formada por la solución o por la aleación, entonces el concepto de la presión del vapor saturado y el de la presión exterior, la de émbolo, coinciden.

## § 50. Acerca de la modificación del diagrama de estado bajo la acción de la presión

*El aspecto del diagrama de estado del sistema puede cambiar* muy violentamente con la variación de la presión externa.

Por ejemplo, en el sistema anisol—uretano (fig. 78) con el aumento de la temperatura desplazan las temperaturas de fusión de los com-

ponentes y del punto eutéctico hacia las concentraciones mayores *del uretano y, después, a su completo desaparecimiento.*

De otro ejemplo de fenómeno semejante puede servir el desplazamiento (como resultado de la variación de la presión externa) de la curva del líquido y del punto eutéctico del sistema Al — Si (fig. 79). La aleación con 11,7% de Si que se cristaliza a la presión ambiente (1 atm), como la eutéctica, es decir, que tiene en la estructura un

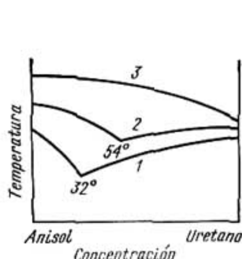



Fig. 78. Influencia de la presión en la posición de la curva del líquido y del punto eutéctico en el sistema anisol-uretano:

1, 1 atm; 2, 2000 atm; 3, 3000 atm

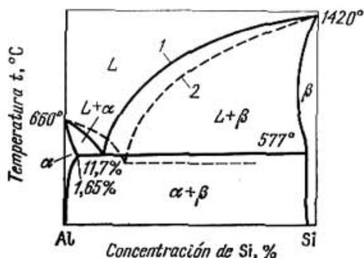



Fig. 79. Diagrama de estado del sistema aluminio — silicio a las presiones:

1, 1 atm; 2, 20 000 atm

solo eutéctico ($\alpha + \beta$), a la presión de 20 000 atm se cristaliza como la hipoeutéctica, desprendiendo cristales primarios $\alpha$, y después, el eutéctico ($\alpha + \beta$).

Examinemos el problema sobre la posibilidad de la transformación continua de un tipo de diagrama de estado en otro, al variar la presión externa.

*Los compuestos de dos componentes se pueden formar a la disminución de la temperatura según los siguientes tres esquemas más generales de interacción de las fases:*



$$L + S \rightarrow A_xB_y, \qquad (I)$$



$$L_1 + L_2 \rightarrow A_xB_y, \qquad (II)$$



$$L \rightarrow A_xA_y. \qquad (III)$$

Aclaremos la posibilidad de la transición, al variar la presión desde los diagramas de estado que responden a las transformaciones según los esquemas (I) y (II), al diagrama de estado que responde a la transformación (III). Es evidente que la formación del compuesto en el caso (I) y (II) se realiza incongruentemente, y en el caso (III), congruentemente. De ese modo, todos los tres esquemas de formación de los compuestos y los tipos de diagramas que les corresponden son *considerablemente diferentes. En concordancia con esto ellos recibieron* denominaciones propias: el esquema (I) se llama *peritéctico*,

el esquema (II), *sintéctico*, el esquema (III), *transformación en el punto distéctico.*

El paso del esquema (I) al esquema (III) es posible al variar la presión mediante el desplazamiento de las zonas fásicas a la posición, *en que la composición de la fase líquida coincide con la del compuesto* químico, y la fase sólida $S$ deja de participar en la transformación que sufre el compuesto (fig. 80, *a*). La modificación del diagrama de estado del tipo peritéctico, con la siguiente variación de la presión, se termina con la transformación en el diagrama con punto distéctico. El tipo de diagrama de estado que se realiza a la presión

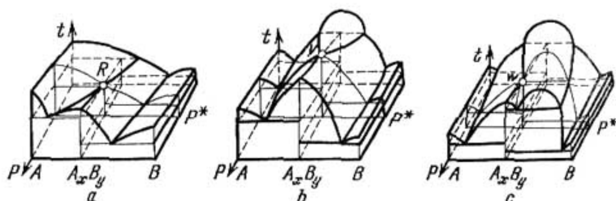



Fig. 80. Representación esquemática del paso desde un tipo de diagrama de estado del sistema binario al otro tipo bajo la influencia de la presión externa

determinada $P^*$, presenta interés. Se designa con $R$ el punto que es límite, ya que en éste se degeneran los puntos peritéctico, distéctico y eutéctico del diagrama.

Con la variación de la presión es posible la transición del esquema (II) al (III). Entonces desaparece la diferencia entre las fases líquidas hasta la coincidencia de sus composiciones con la composición del compuesto químico (fig. 80, *b*) *o* hasta el desplazamiento de las zonas fásicas a la posición, en la cual la composición de una de las fases líquidas coincide con la del compuesto químico, y la otra fase *líquida deja de tomar parte en la transformación que sufre el compuesto* (fig. 80, *c*).

La modificación del tipo sintéctico del diagrama de estado en el primer caso (fig. 80, *c*) se termina, a la variación siguiente de la presión, por el paso al diagrama con punto distéctico. A la presión determinada $P^*$ tiene lugar el tipo de diagrama de estado que en el caso dado contiene un punto intermedio (llamémoslo $V$), que es límite para los puntos sintéctico y distéctico. En vista de que el compuesto se disocia en este punto, fundiéndose, ($A_xB_y \rightarrow xA + yB$), entonces las ramas de la curva del líquido de este compuesto se convierten gradualmente una a otra, es decir, tienen una tangente común en este punto que es perpendicular a la ordenada del compuesto.

La modificación de tipo sintéctico del diagrama de estado en el segundo caso (fig. 80, *a*) se termina, a la siguiente variación de la presión, *por el paso al diagrama de tipo monotéctico con punto dis*téctico. A la presión determinada $P^*$ tiene lugar un nuevo tipo del

diagrama de estado que en el caso dado contiene el punto intermedio $W$, análogo a los puntos $R$ y $V$ ya examinados y que es límite para los puntos sintéctico, distéctico y monotéctico. Sin embargo, la horizontal de este diagrama que se termina en el punto $W$, no es sintéctica o monotéctica, ya que la fase líquida que se cristaliza a esta temperatura tiene composición igual a la del compusto químico. Si la ordenada de la aleación cruza esta horizontal, entonces, aunque a la formación del compuesto que se funde congruentemente le precede el proceso de separación, una de las fases líquidas que se forman no toma parte en la transformación de fase a la temperatura de la horizontal. El sistema a esta temperatura se comporta como el de un componente, ya que las composiciones de las dos fases ($L + A_xB_y$) son iguales.

La posición de la curva del líquido del compuesto químico (fig. 80, *e*), debida a la disociación del compuesto ($A_xB_y \rightarrow xA + yB$), es tal, que la horizontal de la transformación nonvariante es su continuación, es decir, la tangente (véase la pág. 276).

Los contornos de los diagramas de estado intermedios, correspondientes a la presión determinada $P^*$, se señalan en la fig. 80 con líneas delgadas. Todos los puntos de estos diagramas, así como también los intermedios ($R$, $V$ y $W$), satisfacen la regla de las fases de Gibbs, además, los puntos $R$, $V$ y $W$ son los puntos del equilibrio trifásico.

Los puntos de transición de esta especie en los sistemas binarios no pueden responder al equilibrio de cuatro fases, ya que en comparación con otros puntos de estos sistemas el número de fases máximamente admitido, se limita en este caso por la condición (ecuación) complementaria de igualdad de las composiciones de las fases líquida y sólida.

*Ejemplo*. En los sistemas galio—arsénico, indio—arsénico, galio—fósforo e indio—fósforo con el aumento de la presión tiene lugar el paso de la formación incongruente del compuesto químico a la congruente. La transición corresponde a los parámetros $P^*$, atm.; $t^*$, °C: 0,9 y 1243 para el GaAs; 0,33 y 942 para el InAs; de 13 a 20 y de 1510 a 1525 para el GaP; 60 y 1062 para el InP.

## Capítulo IX

## SISTEMAS DE TRES COMPONENTES

En la práctica a la par con los sistemas binarios frecuentemente se encuentran los sistemas constituidos por tres componentes.

La ecuación de estado de estos sistemas liga entre sí cinco parámetros y tiene el siguiente aspecto:

$$f(C_1, C_2, C_3, p, T) = 0.$$

De aquí se deduce que la ecuación del estado del sistema de tres componentes no puede ser representada gráficamente por el diagrama plano. Sin embargo, suponiendo la presión prácticamente invariable, se puede construir el diagrama espacial que representa la relación entre las concentraciones de los componentes y de la temperatura. Para este fin se elige el sistema espacial de tres coordenadas (fig. 81).

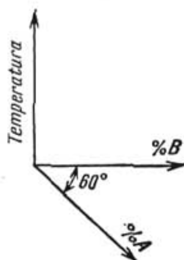



Fig. 81. Ejes de coordenadas que se empean para la construcción de los diagramas de estado de los sistemas de tres componentes

Los dos ejes dispuestos por simple consideración geométrica bajo el ángulo de 60°, sirven para representar las concentraciones de los dos componentes. El eje, mutuamente perpendicular a los otros dos, sirve para representar la temperatura. La ventaja de este sistema de coordenadas consiste en que si el ángulo entre los ejes de las concentraciones es igual a 60° y su escala es igual, entonces el triángulo obtenido es equilátero y permite determinar con suficiente facilidad la

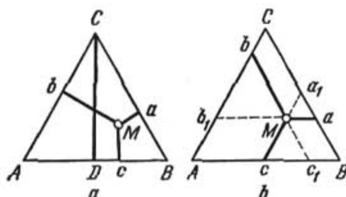



Fig. 82. Ilustración de las propiedades del triángulo equilátero *que se emplea para expresar las* concentraciones de los sistemas de tres componentes

concentración del tercer componente. Este triángulo, denominado de concentración, sirve de base para los diagramas de los sistemas de tres componentes. En este caso los mismos diagramas tienen aspecto de prisma rectatriangular.

De la geometría se sabe que cualquier triángulo equilátero posee las siguientes propiedades: la suma de las perpendiculares, bajadas de cualquier punto del interior del triángulo a sus lados, es igual a su altura, es decir, (fig. 82, *a*)

$$Ma + Mb + Mc = CD;$$

la suma de los trazos de las rectas paralelas a los lados del triángulo y trazadas a través de cualquier punto de su interior, es igual al lado de éste, es decir, (fig. 75, *b*)

$$Ma + Mb + Mc = AB = BC = AC$$

*o*

$$Ma_1 + Mb_1 + Mc_1 = AB = BC = AC.$$

Estas propiedades del triángulo equilátero se emplean para determinar la composición de la aleación ternaria.

Si se toma la altura del triángulo *ABC* (fig. 82, *a*) por 100% en peso de la aleación, entonces la perpendicular bajada del punto

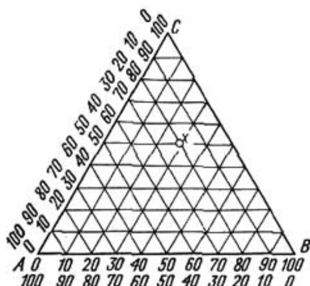



Fig. 83. Triángulo de concentraciones con la red de coordenadas

correspondiente a la aleación dada, al lado opuesto a algún compone te, expresará el tanto por ciento de este componente. Así, para la aleación representada por el punto *M*, tenemos el siguiente contenido de los componentes:

$$\% \text{ de } A = Ma, \ \% \text{ de } B = Mb \text{ y } \% \text{ de } C = Mc.$$

La suma de todos los componentes es

$$\% \text{ de } A + \% \text{ de } B + \% \text{ de } C = Ma + Mb + Mc = 100\%.$$

Si se toma uno de los lados del triángulo *ABC* (fig. 82, *b*) por 100% de la cantidad en peso de una u otra aleación triple, entonces suponiendo que las composiciones que responden a los componentes puros *A*, *B* y *C*, corresponden a los vértices del triángulo, los por ciento en peso de los componentes se determinan por los segmentos de las líneas paralelas a los lados del triángulo y opuestas a los componentes dados. Para la aleación cuya composición se representa por *el punto M, tenemos:*

$$\% \text{ de } A = Ma, \ \% \text{ de } B = Mb \text{ y } \% \text{ de } C = Mc.$$

Si se tiene en cuenta que $Ma = Ma_1 = aa_1 = c_1B$, $Mb = Mb_1 = bb_1 = cA$, $Mc = Mc_1 = c_1c$, entonces, tomando por 100% el

lado $AB$, podemos escribir:

$$\% \text{ de } A = c_1B, \ \% \text{ de } B = cA \text{ y } \% \text{ de } C = cc_1.$$

El último procedimiento recibió el uso más amplio, ya que permite registrar directamente, en el lado del triángulo, por las divisiones en éste trazadas, el contenido de uno u otro componente.

Generalmente en triángulo de concentración se traza una red con valor determinado de una división. Esta red se muestra en la fig. 83. Si la aleación se representa por el punto $x$, entonces, trazando las líneas paralelas a los lados del triángulo, encontramos la composición de la eleación: $A = 20\%$, $B = 30\%$ y $C = 50\%$.

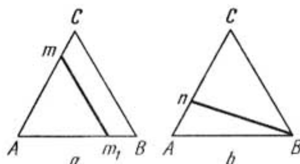



Fig. 84. Representación de las aleaciones de tres componentes con contenido constante del componente $A$ ($a$) y con relación constante del contenido de los componentes $A$ y $C$ ($b$)

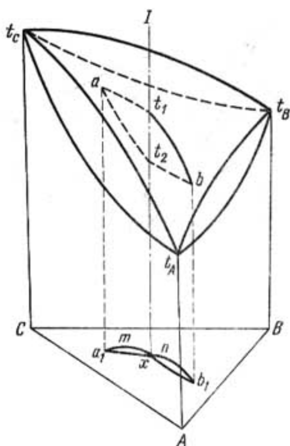
Al analizar las bases geométricas del triángulo de concentración, ahora nos dirigimos a algunas de sus propiedades. Las más importantes son las siguientes:

1. Los vértices del triángulo corresponden a los componentes puros.
2. Los puntos que se encuentran en los lados del triángulo, representan la composición de las aleaciones binarias.
3. Los puntos que se encuentran dentro del triángulo, representan la composición de las aleaciones de tres componentes.
4. Los puntos que se encuentran en la recta paralela al lado del triángulo, representan las aleaciones con contenido constante del componente opuesto al lado dado (fig. 84, $a$).
5. Los puntos que se encuentran en la recta que sale del vértice del triángulo, representan las aleaciones con relación constante de los contenidos de los componentes representados por los otros dos vértices (fig. 84, $b$).

## § 51. Diagrama de estado con solubilidad ilimitada de los componentes en estados líquido y sólido

El diagrama de estado de las aleaciones de tres componentes con solubilidad ilimitada en los estados sólido y líquido puede tener lugar sólo en el caso, en que cada uno de los sistemas binarios posee solubilidad ilimitada de los componentes en ambos estados.

Fig. 85. Representación espacial de los diagramas de estado del sistema ternaria con solubilidad ilimitada de los componentes en los estados líquido y sólido




En la fig. 85 se presenta el diagrama espacial del sistema semejante. Este consta de las dos superficies. La superficie del líquido pasa a través de las curvas del líquido correspondientes a las curvas del líquido de los sistemas binarios. La superficie del sólido pasa a través de la curva del sólido correspondiente a la curva del sólido de los sistemas binarios.

Las transformaciones que tienen lugar al pasar estas aleaciones del estado líquido al sólido, transcurren al igual que las transformaciones en las aleaciones binarias que se cristalizan con la formación de la serie continua de soluciones sólidas. Los puntos de la superficie del líquido corresponden a las temperaturas del principio de la cristalización de la solución sólida ternaria durante el enfriamiento.

Los puntos de la superficie del sólido corresponden a la desaparición de los últimos vestigios del líquido, es decir, al final de la cristalización de la solución sólida ternaria.

Según la regla de las fases, el proceso de cristalización de las aleaciones ternarias de este sistema, es un proceso bivariante:

$$v = k - y + 1 = 3 - 2 + 1 = 2.$$

Examinemos la cristalización de la aleación *I*. Con cierto sobreenfriamiento de la aleación líquida de composición del punto $x$ precipitan los cristales de la solución sólida ternaria de composición del punto $a$ que se encuentra en la superficie del sólido. La recta trazada a través de los puntos $a$ y $t_1$ (línea de conexión), se encuentra en el plano paralelo a la base del diagrama. A cada temperatura dada en el sistema tiene lugar el equilibrio entre las fases sólida y líquida, cuyas composiciones se encuentran en los extremos opuestos de la línea de conexión. En este caso la fase líquida cambia su composición en el proceso de cristalización por la superficie del líquido (en cierta curva $t_1b$), mas la composición de la fase sólida varía por la superficie del sólido (por la curva $at_2$). En vista de que el sistema tiene dos grados de libertad y el segundo es composición de la solución sólida, esta última sufre una variación independiente con el cambio de la tem-

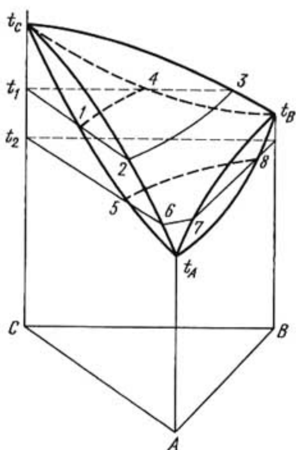



Fig. 86. Disposición espacial de los cortes isotérmicos a $t_1$ y $t_2$ (cuando $t_C > t_1 > t_B$ y $t_B > t_2 > t_A$)

peratura. Por eso las curvas $t_1b$ y $at_2$ tienen curvatura doble, es decir, no se encuentran en un plano. La solidificación total de la aleación se termina en el punto $t_2$ que se encuentra en la superficie del sólido. Si las curvas $t_1b$ y $at_2$ se proyectan en el plano de la base del diagrama, entonces obtenemos las líneas curvas $a_1mx$ y $xnb_1$. La línea $a_1mx$ representa la variación de la composición de la fase sólida y la línea $xnb_1$, de la fase líquida durante la cristalización de la aleación *I*.

El proceso de cristalización de la aleación *I* se puede representar simbólicamente del siguiente modo:

$$L\,(x-b_1)\xrightarrow{t_1-t_2}\alpha\,(a_1-x).$$

El modelo espacial del diagrama de estado, a pesar de la gran claridad, casi no se usa para fines prácticos debido a la complejidad de su representación y deformación de las dimensiones del triángulo de concentración del diagrama y de otros sus elementos. Por eso, en los casos reales, para formar la idea acerca del diagrama de estado, se trazan una serie de cortes isotérmicos y politérmicos, el conjunto de los cuales permite juzgar sobre el carácter de las transformaciones que sufren las aleaciones del sistema al variar su temperatura.

Las representaciones de los diagramas en la sección con el plano paralelo al plano del triángulo de concentración se denominan cortes isotérmicos del diagrama de estado. A veces estos cortes se denominan cortes horizontales del diagrama.

En la fig. 86 se representa la disposición espacial de los cortes isotérmicos, trazados en la zona de las temperatura que se encuentran entre los puntos de fusión de los componentes puros. Los cortes isotérmicos a estas temperaturas son optimales para la definición más o menos completa del diagrama. En la fig. 87 se presenta el corte isotérmico a la temperatura $t_1$ (cuando $t_B < t_1 > t_C$). En el corte se tienen tres zonas: zona de soluciones sólidas $\alpha$, zona de las soluciones líquidas $L$ y zona de equilibrio heterogéneo de la solución líquida y sólida $L + \alpha$. Las secciones de las superficies del sólido y del líquido son los límites de separación de las zonas, y las líneas rectas tra-

zadas en la zona de equilibrio de dos fases, son las líneas de conexión.

Los extremos de las líneas de conexión dan las composiciones de las fases líquida (en la superficie del líquido) y sólida (en la superficie del sólido) a la temperatura, correspondiente a la del corte iso-

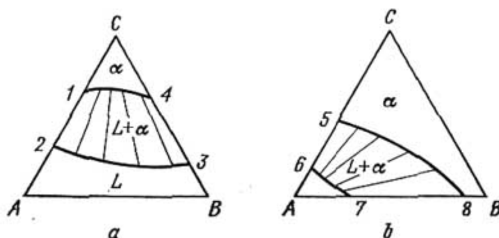



Fig. 87. Cortes isotérmicos a las temperaturas $t_1$ (*a*) y $t_2$ (*b*) (véase la ig. 86)

térmico dado. En la misma fig. 87 se representa el corte isotérmico a la temperatura más baja $t_2$ (cuando $t_A < t_2 < t_B$). Este corte se diferencia del anterior por la zona más amplia de la solución sólida.

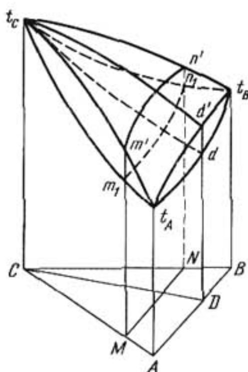



Fig. 88. Disposición espacial de los cortes politérmicos

Las representaciones de los diagramas en la sección con el plano perpendicular al plano del triángulo de concentración se denominan cortes politérmicos. A veces estos cortes se llaman cortes verticales del diagrama.

Partiendo de consideraciones prácticas, es cómodo construir los cortes politérmicos, que pasan o bien a través del vértice de uno de los componentes, o bien son paralelos a uno de los lados del triángulo de concentración.

En la fig. 88 se presenta la disposición espacial de estos tipos básicos de cortes politérmicos. Las aleaciones que se encuentran en el corte por la línea *CD*, se caracterizan por igual relación de los contenidos de los componentes *A* y *B*. Las aleaciones que se encuentran en el corte por la línea *MN* paralela a *AB*, contienen igual cantidad del componente *C*. En la fig. 89 se da la representación plana de estos cortes.

Para la representación total del diagrama de estado es necesario construir varios cortes isotérmicos y politérmicos, la cantidad de los cuales depende del grado de complejidad del diagrama que nos interesa.

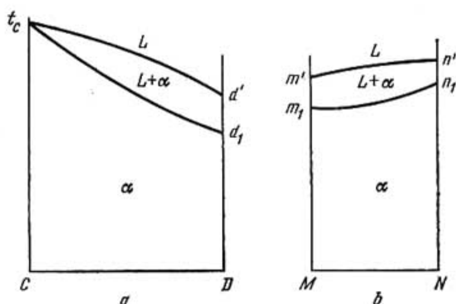



Fig. 89. Cortes politérmicos por la línea *CD* (*a*) y *MN* (*b*) (véase la fig. 88)

Es importante advertir que sólo los cortes isotérmicos permiten opinar sobre la composición de las fases en equilibrio a temperatura determinada. Las líneas de los cortes politérmicos no son las de equilibrio, como esto tiene lugar en las aleaciones binarias. Por estas líneas es imposible determinar la composición de las fases sólida y líquida que se encuentran en equilibrio, ya que las composiciones de las soluciones varían en diferentes planos. Los cortes politérmicos permiten opinar sobre las temperaturas inicial o final de las transformaciones de las aleaciones que caen en el corte dado.

## § 52. Diagrama de estado con solubilidad ilimitada en estado líquido, insolubilidad total de los componentes en estado sólido y con formación de eutéctico ternario durante la solidificación

El diagrama de estado de las aleaciones de tres componentes del tipo a considerar puede tener lugar sólo, cuando cada par de componentes, que constituyen el sistema, forma el sistema con eutéctico simple.

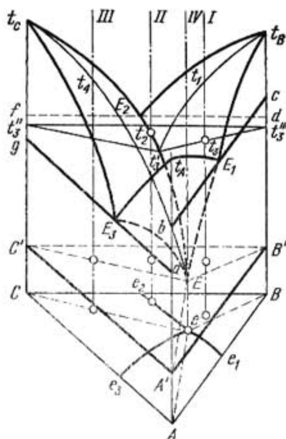



Fig. 90. Representación espacial del diagrama de estado del sistema de tres componentes, que se cristaliza con formación del eutéctico ternario de los componentes puros

En este caso es posible lógicamente señalar tres posibles etapas del proceso de cristalización.

Ya que la saturación de la fase líquida con cada componente que se contiene en ésta se alcanza en dependencia de la naturaleza del componente a diferentes temperatura y concentración, entonces evidentemente, al bajar la temperatura el líquido se satura al principio con uno de los tres componentes. Cuál de los componentes se cristaliza primero, depende de la posición de la aleación en el sistema, es decir, de la concentración inicial de este componente en la aleación. Con el siguiente descenso de la temperatura el líquido enriquecido con los otros dos componentes, se hace saturado respecto a cierto componente segundo (en dependencia de su concentración relativa en la aleación), quedándose, además, saturado también respecto al primer componente. Tan sólo esto se alcanza, empieza el desprendimiento simultáneo de los dos componentes del líquido, es decir, empieza la cristalización del eutéctico binario. Ahora, evidentemente, crece la concentración relativa del tercer componente en el líquido, ya que los otros dos componentes se depositan todo el tiempo de éste en la fase sólida. Además, la solubilidad de este componente debe disminuir con el descenso de la temperatura. Por consiguiente, el líquido a cierta temperatura resulta saturado simultáneamente con los tres componentes, y por eso empieza su precipitación simultánea a la fase sólida, es decir, tiene lugar la cristalización del eutéctico ternario. Esta saturación simultánea del líquido con los tres componentes y, por consiguiente, la cristalización eutéctica se realiza a una misma temperatura para todas las aleaciones del sistema, como esto se deduce de la regla de las fases:

$$F = k - y + 1 = 3 - 4 + 1 = 0,$$

donde $y = 4$, ya que en equilibrio se encuentran las tres fases sólidas ($A$, $B$ y $C$) y la solución líquida. El descenso de la temperatura tiene lugar sólo después de la solidificación definitiva de las últimas gotas del líquido.

Examinemos las superficies de los diferentes etapas de cristalización de las aleaciones que constituyen el sistema dado (fig. 90).

El conjunto de las tres superficies del principio de la cristalización primaria de los componentes es la superficie del líquido del diagrama de estado. Esta superficie pasa a través de la curva del líquido de los correspondientes diagramas binarios de los componentes, constituyentes del sistema ternario dado.

La superficie $t_A E_1 E E_3 t_A$ es la del principio de la cristalización primaria del componente $A$. La superficie $t_B E_1 E E_2 t_B$ es la del principio de la cristalización primaria del componente $B$. La superficie $t_C E_1 E E_3 t_C$ es la del principio de la cristalización primaria del componente $C$.

Las superficies del principio de la cristalización de los eutécticos binarios se forman por la traslación de la recta, uno de cuyos extremos se desliza por la ordenada del componente puro ($A$, $B$ o $C$), y el otro, por la curva $E_1E$, $E_2E$ o $E_3E$. Las superficies $A'bE_1EA'$ y $B'cE_1EB'$ son las del principio de la cristalización del eutéctico binario ($A + B$). Las superficies $A'aE_3EA'$ y $C'gE_3EC'$ son las del principio de cristalización del eutéctico binario ($A + C$). Las superficies $B'dE_2EB'$ y $c'fE_2EC'$ son las del principio de la cristalización del eutéctico binario ($B + C$).

Las superficies del principio de la cristalización del eutéctico binario pasan a través de las horizontales eutécticas correspondintes de los diagramas de estado binarios. Las líneas de intersección de las superficies del principio de la cristalización de dos eutécticos binarios $E_1E$, $E_2E$ y $E_3E$ llevan la denominación de líneas de eutéctico binario. Su punto común se denomina punto de eutéctico ternario. El plano $A'B'C'$ trazado a través de éste, paralelo al plano del triángulo de concentración $ABC$, lleva la denominación de *plano eutéctico* o de *plano de cristalización del eutéctico ternario*. El plano $A'B'C'$ es superficie del sólido del diagrama de estado dado.

Al igual que el diagrama de estado anterior del sistema ternario, el con eutéctico ternario puede ser presentado en forma de serie de cortes isotérmicos y politérmicos. Sin embargo, para la representación completa del diagrama se exige en el caso dado mayor número de cortes que es indispensable para el diagrama con solubilidad ilimitada.

El digrama puede ser presentado como proyección en el plano del triángulo de concentración $ABC$. En la fig. 91 se muestra esta proyección. Las líneas $e_1e$, $e_2e$ y $e_3e$ son proyecciones de las líneas de intersección de las superficies de cristalización primaria de los componentes $A$, $B$ y $C$ (es decir, las líneas de los eutécticos binarios $E_1E$, $E_2E$ y $E_3E$). De ese modo, las zonas $Ae_1ee_3A$; $Be_1ee_2B$ y $Ce_2ee_3C$ son las proyecciones de las superficies de la cristalización primaria de los componentes $A$, $B$ y $C$. Si el punto representativo de esta aleación se encuentra dentro de estas superficies, entonces la cristalización empieza de la precipitación de los cristales primarios del componente correspondiente. Si el punto representativo de la aleación se encuentra

en las líneas $ee_1$, $ee_2$ o $ee_3$, entonces la cristalización de la aleación empieza a la vez de la cristalización del eutéctico binario, y en la estructura están ausentes los cristales primarios.

Las líneas $Ae$, $Be$ y $Ce$ son las proyecciones en el plano del triángulo de las líneas $A'E$, $B'E$ y $C'E$, que son líneas de intersección de las superficies del principio de la cristalización de los eutécticos binarios $(A + B)$, $(B + E)$ y $(A + C)$ con la superficie de cristalización del eutéctico ternario $(A + B + C)$. Si el punto representativo de la aleación se encuentra en las líneas $Ae$, $Be$ o $Ce$, entonces

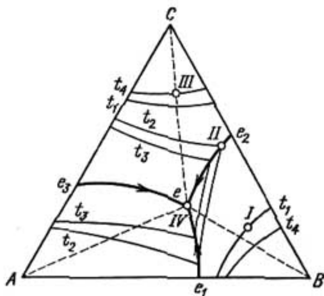



Fig. 91. Proyección del diagrama del estado del sistema, que forma el eutéctico ternario de los componentes puros, en el plano del triángulo de concentración (véase la fig. 83)

en la aleación está ausente el proceso de formación del eutéctico e inmediatamente después de los cristales primarios se cristaliza el eutéctico ternario $A'bE_1c$.

De este modo, las zonas $AeB$, $BeC$ y $AeC$ (fig. 91) son las proyecciones de las superficies (fig. 90) $A'bE_1cBEA'$, $B'dE_2fC'EB$ y $C'gE_3aA'EC$ que son las superficies del principio de la cristalización de los eutécticos binarios $(A + B)$, $(B + C)$ y $(A + C)$.

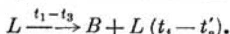
Finalmente, el punto $e$ es proyección del punto del eutéctico ternario $E$. Si el punto representativo de la aleación se encuentra en este punto, entonces la solución líquida es saturada simultáneamente con todos los tres componentes. La cristalización durante el enfriamiento de esta aleación transcurre en una etapa con formación del eutéctico ternario.

Generalmente se proyectan las isotermas al plano del triángulo de concentración, es decir, trazan las proyecciones de las líneas de intersección de los planos isotérmicos con la superficie del líquido. En la fig. 91 se trazan las isotermas de las temperaturas $t_1$, $t_2$, $t_3$ y $t_4$, además $t_4 > t_3 > t_2 > t_1$.

Con ayuda de las isotermas trazadas en la proyección del diagrama de estado, se puede determinar fácilmente la temperatura del principio de la cristalización de una u otra aleación.

Examinemos la cristalización de algunas aleaciones más características del sistema nombrado. Por ejemplo, observemos la cristalización de la aleación $I$ (figs. 90 y 91).

En la primera etapa de cristalización

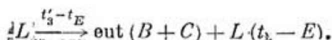


$$L \xrightarrow{t_1-t_3} B+L\,(t_1-t_3').$$

En esta etapa de cristalización la aleación tiene, según la regla de las fases, dos grados de libertad:

$$F = k - y + 1 = 3 - 2 + 1 = 2.$$

Entonces la temperatura y la concentración de la aleación (cristalización transcurre en el intervalo de temperaturas desde $t_1$ hasta $t_3$) son las variables independientes. La variación de estas magnitudes no perturba el estado bifásico de la aleación. En la segunda etapa



$$L \xrightarrow{t_3'-t_E} \text{eut}\,(B+C)+L\,(t_3'-E).$$

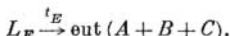
Esta etapa se caracteriza por un sólo grado de libertad:

$$F = k - y + 1 = 3 - 3 + 1 = 1$$

y también transcurre en el intervalo de temperaturas.

En este caso la composición del líquido varía por la línea de eutéctico binario. Generalmente para cierta temperatura determinada se admite representar el equilibrio de tres fases con ayuda del así denominado triángulo de conexión, cuyos vértices corresponden a la composición de las fases que se encuentran en equilibrio. La posición del triángulo de conexión a la temperatura $t_3$, es decir, en el principio del proceso de cristalización del eutéctico binario, se presenta por el triángulo $t_3't_3''t_3'''$ (fig. 90).

Al final del proceso de cristalización del eutéctico binario el triángulo de conexión se encuentra en el plano de cristalización del eutéctico ternario (triángulo $B'EC'$ en la fig. 90). La tercera etapa de cristalización de la aleación *I*:



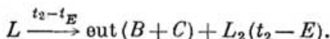
$$L_E \xrightarrow{t_E} \text{eut}\,(A+B+C).$$

El proceso de cristalización del eutéctico ternario, como se ha indicado anteriormente, transcurre a temperatura constante, ya que el número de grados de libertad es igual a cero:

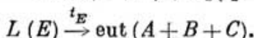
$$F = k - y + 1 = 3 - 4 + 1 = 0.$$

La aleación solidificada por completo consta de cristales primarios $B$, de eutéctico binario $(B + C)$ y de eutéctico ternario $(A + B + C)$.

La cristalización de la eleación *II* puede expresarse del siguiente modo:



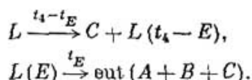
$$L \xrightarrow{t_2-t_E} \text{eut}\,(B+C)+L_2(t_2-E).$$



$$L\,(E) \xrightarrow{t_E} \text{eut}\,(A+B+C).$$

La aleación *II* no contiene cristales primarios y consta sólo de eutéctico binario y ternario.

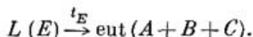
La cristalización de la aleación *III*:



$$L \xrightarrow{t_4 - t_E} C + L\,(t_4 - E),$$
$$L\,(E) \xrightarrow{t_E} \text{eut}\,(A + B + C).$$

Esta aleación no contiene eutéctico binario y consta de cristales primarios $C$ rodeados por eutéctico ternario $(A + B + C)$.

La aleación *IV* (aleación de composición del punto $e$) se cristaliza en una etapa:



$$L\,(E) \xrightarrow{t_E} \text{eut}\,(A + B + C).$$

La aleación representa una mezcla fina uniforme de cristales de tres componentes $A$, $B$ y $C$, es decir, el eutéctico ternario $(A+B+C)$.

## § 53. Diagrama de estado con solubilidad limitada de los componentes en estado sólido y con formación de mezcla eutéctica de soluciones sólidas

Examinemos el diagrama de estado del sistema, cuyos componentes forman soluciones sólidas ternarias, construidas a base de la red cristalina de algún componente, en la cual entran átomos de otros dos componentes. Cuál de ellos es precisamente el disolvente, depende de la posición del punto representativo de la aleación en el triángulo de concentración, es decir, de la correlación de los componentes que constituyen la aleación dada. De ese modo, en el sistema se forman tres tipos de soluciones sólidas $\alpha$, $\beta$ y $\gamma$, construidas a base de las redes de los componentes $A$, $B$, $C$ (se supone, desde luego, que los tres componentes son mutuamente solubles hasta cierto límite). El diagrama de estado de este sistema (fig. 92) tendrá tres zonas de soluciones

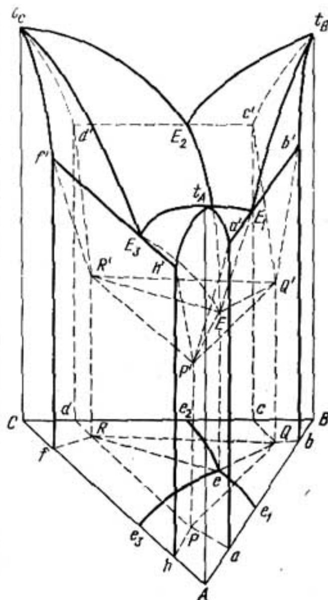



Fig. 92. Representación espacial del diagrama de estado del sistema de tres componentes con solubilidad mutua limitada de los componentes en estado sólido

sólidas homogéneas:

$$\alpha \text{ (zona } t_A h' h P a a' t_A),$$
$$\beta \text{ (zona } t_B b' b Q c c' t_B)$$

y

$$\gamma \text{ (zona } t_C d' d R f f' t_C).$$

Fuera de los límites de estas zonas que se proyectan en el plano del triángulo de concentración, en las zonas $hPa$, $bQc$ y $dRf$, ya se

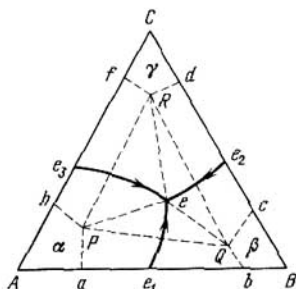



Fig. 93. Proyección del diagrama de estado del sistema con solubilidad limitada de los componentes en estado sólido sobre el plano del triángulo de concentración (véase la fig. 92)

encuentran mezclas de estas soluciones con formación de los eutécticos binarios y ternarios (fig. 93).

En relación con esto tenemos las siguientes superficies de cristalización (fig. 92):

| | |
|---|---|
| $t_A E_1 E E_3 t_A$ | es la superficie del líquido de la solución sólida con red del componente $A$ (solución $\alpha$); |
| $t_B E_1 E E_2 t_B$ | es la superficie del líquido de la solución sólida $\beta$; |
| $t_C E_2 E E_3 t_C$ | es la superficie del líquido de la solución sólida $\gamma$; |
| $t_A a' p' h' t_A$ | es la superficie del sólido de la solución sólida $\alpha$; |
| $t_B b' Q c' t_B$ | es la superficie del sólido de la solución sólida $\beta$; |
| $t_C f' R d' t_C$ | es la superficie del sólido de la solución sólida $\gamma$; |
| $P' a' E_1 b' Q' E P$ | es la superficie del comienzo de la cristalización del eutéctico binario $(\alpha + \beta)$; |
| $P' E R' f' E_3 h' P'$ | es la superficie del comienzo de la cristalización del eutéctico binario $(\alpha + \gamma)$; |
| $Q' E R' d' E_2 c' Q$ | es la superficie del comienzo de la cristalización del eutéctico binario $(\beta + \gamma)$; |
| $P' a' E_1 b' Q' P'$ | es la superficie del final de la cristalización del eutéctico binario $(\alpha + \beta)$; |
| $P' h' E_3 f' R' P'$ | es la superficie del final de la cristalización del eutéctico binario $(\alpha + \gamma)$; |
| $Q' c' E_2 d' R' Q'$ | es la superficie del final de la cristalización del eutéctico binario $(\beta + \gamma)$; |
| $P' Q' R'$ | es el plano de cristalización del eutéctico ternario $(\alpha + \beta + \gamma)$. |

De ese modo, las aleaciones que no se encuentran dentro del triángulo *PQR'* terminan la cristalización fuera del plano de cristalización del eutéctico ternario. Por consiguiente, sólo aquellas aleaciones, cuyos puntos representativos se encuentran en el triángulo de concentración dentro del triángulo *PQR*, forman eutéctico ternario.

La determinación de la estructura de la aleación que se forma como resultado de la cristalización, se debe hacer, partiendo del examen de las superficies de cristalización las que cruza el punto representativo de la aleación durante su enfriamiento.

Las estructuras de las aleaciones, cuyos puntos representativos se encuentran en las zonas *AaPhA*, *BbQcB* y *CdRfC*, son cristales $\alpha$, $\beta$ y $\gamma$, respectivamente.

Las aleaciones de las zonas *aPeQb*, *cQeRd* y *fRePh* tendrán como componente estructural los eutécticos binarios $(\alpha + \beta)$, $(\beta + \gamma)$ y $(\alpha + \gamma)$ respectivamente.

Además, las aleaciones que caen dentro del triángulo *PQR*, contienen más eutéctico ternario.

Todas las aleaciones contienen cristales primarios $\alpha$, $\beta$ y $\gamma$, excepto aquellas que caen en la línea de cristalización de los eutécticos binarios: $ee_1$, $ee_2$ $ee_3$.

Las aleaciones que se encuentran en las rectas *Pe*, *Qe* y *Re*, contienen en su estructura cristales primarios $\alpha$, $\beta$, $\gamma$ y eutéctico ternario $(\alpha + \beta + \gamma)$ respectivamente, pero no contienen eutéctico binario.

## § 54. Diagrama de estado del sistema ternario con interacción química de dos componentes

En el caso a considerar el tercer componente no interacciona químicamente con los dos restantes. Desde luego, éste es sólo un caso particu-

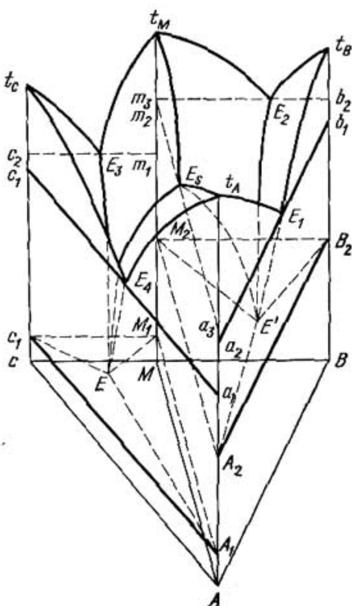


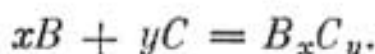

Fig. 94. Representación espacial del diagrama de estado del sistema de tres componentes con formación del compuesto químico estable doble

lar, ya que es posible la formación de varios compuestos químicos binarios y ternarios.

En la fig. 94 se presenta el diagrama de estado de la aleación ternaria cuando un par de componentes forma un compuesto químico estable.

Como se ve, este diagrama se divide por el compuesto químico $M$ en dos diagramas eutécticos independientes. En la base del primero de ellos se encuentra el triángulo $AMC$. La cristalización del eutéctico ternario $(A + C + M)$ tiene lugar a la temperatura del punto $E$ en el plano del triángulo $AMC$. En la base de la segunda parte del diagrama se encuentra el triángulo $ABM$, la cristalización de las aleaciones de esta parte se termina con la formación del eutéctico ternario $(A + B + M)$ a la temperatura del punto $E'$ en el plano del triángulo $A_2M_2B_2$.

En el caso dado el compuesto químico $M$ se forma como resultado de la interacción química de los componentes $B$ y $C$ en la reacción



$$xB + yC = B_xC_y.$$

La superficie del líquido de este diagrama consta de cuatro superficies de comienzo de cristalización;

$t_AE_4EE_5E'E_1t_A$ es la superficie del comienzo de la cristalización del componente $A$;

$t_CE_4EE_3t_C$ es la superficie del comienzo de la cristalización del componente $C$;

$t_BE_2E'E_1t_B$ es la superficie del comienzo de la cristalización del componente $B$;

$t_ME_2E'E_5EE_3t_M$ es la superficie del comienzo de la cristalización del compuesto químico $M$.

El diagrama tiene las siguientes superficies de comienzo de cristalización de los eutécticos binarios:

$E_1E'A_2a_2E_1$, del eutéctico binario $(A + B)$ y $E_1E'B_2b_1E_1$

$E_4c_1C_1EE_4$, del eutéctico binario $(A + C)$; y $E_4a_1A_1EE_4$

$E_2E'B_2b_2E_2$, del eutéctico binario $(B + M)$; y $E_2E'M_2m_3E_2$

$E_3EC_1c_2E_3$, del eutéctico binario $(C + M)$; y $E_3EM_1m_1E_3$

$E_5EA_1m_2E_5$, $E_5M_1m_2E_5$, del eutéctico binario $(A + M)$. $E_5E'A_2a_3E_5$ y $E_5E'M_2d_3E_5$

La superficie del sólido del diagrama se presenta por dos superficies de cristalización de eutécticos ternarios $A_1C_1M_1$ y $A_2M_2B_2$.

En la fig. 95 se muestra la proyección de este diagrama en el plano del triángulo de concentración $ABC$.

Así terminamos el examen de los diagramas de estado de los sistemas ternarios. Los tipos de diagramas de estado examinados de

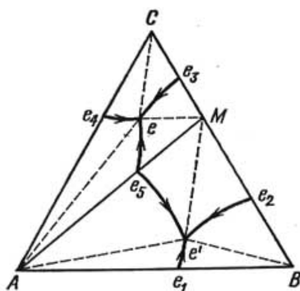



Fig. 95. Proyección del diagrama de estado del sistema con formación del compuesto químico estable doble *M* en el plano del triángulo de concentraciones

ningún modo abarcan todos los casos posibles de interacción de tres componentes y dan sólo el método de acceso a su estudio.

## § 55. Diagramas de solubilidad

Anteriormente fueron examinados los esquemas básicos de cristalización de las sustancias de un fundido líquido, en el cual éstas se disuelven mutuamente una en otra. A estos esquemas les corresponden determinados modelos geométricos (diagramas de estado).

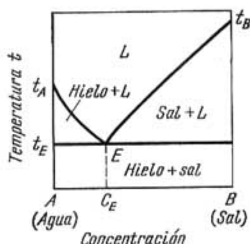



Fig. 96. Diagrama de solubilidad de la sal en el agua

Naturalmente, que los mismos esquemas pueden emplearse, cuando las sustancias se cristalizan no de fundido, sino de solución acuosa. Por ejemplo, si se enfria la solución de cierta sal en agua desde la temperatura ambiente, entonces el diagrama de solubilidad tiene el aspecto, mostrado en la fig. 96. Aquí la línea $t_AE$ es la del comienzo de cristalización del hielo puro, y la línea $t_BE$, la de solubilidad extrema de la sal en el agua. Cuando el punto representativo de la solución cruza la línea $t_AE$, entonces aparecen los primeros cristales de hielo. Con el siguiente descenso de la temperatura aumenta el contenido de sal en la solución. Finalmente, a la temperatura $t_E$ la sal en exceso

se deposita en la fase sólida y la fase líquida se solidifica en la mezcla de cristales finos de hielo y sal.

Es evidente, que este diagrama de estado es un diagrama de estado del tipo eutéctico. La mezcla de cristales finos de hielo y de sal de composición $C_E$ es una mezcla eutéctica que, como se ve en el diagrama ($t_E < t_B$ y $t_B = 0° C$), se cristaliza a temperatura bajo cero. En la práctica frecuentemente se emplea este fenómeno para la obtención de mezclas frigoríficas (por ejemplo, mezcla de sal común y de nieve).

A veces el eutéctico en el sistema agua—sal se denomina criohidrato, y el punto eutéctico, punto *criohídrico*.

Disolución de sales o de ácidos en el agua puede ir acompañado con formación de compuestos químicos, hidratos que se cristalizan

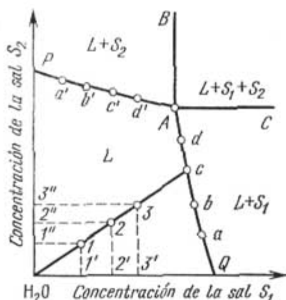



Fig. 97. Diagrama isotérmico de solubilidad de dos sales con iones de un mismo signo en el agua

como componentes independientes. En estos casos el diagrama de disolución tendrá aspecto análogo al tipo de diagrama de estado del sistema de dos componentes con compuesto químico.

Si la solución contiene no una, sino dos sales, entonces su composición puede ser expresada por un punto en el triángulo de concentración, uno de cuyos vértices corresponde al disolvente puro, y los otros dos, a las sales disueltas. La temperatura de la solución se representa por el eje, perpendicular al plano del triángulo de concentración. La solubilidad de las sales a diferentes temperaturas se representará en este caso por el conjunto de superficies, análogas a las superficies del líquido en los diagramas de estado de los sistemas de tres componentes.

La solubilidad de las sales puede examinarse y en otro sentido, no durante la congelación, sino durante la evaporación isotérmica (evaporación por calentamiento) del disolvente. Examinemos algunos de estos diagramas.

Supongamos que se tienen dos ciertas sales, $S_1$ y $S_2$, disueltas en agua (fig. 97). El punto $Q$ en el eje de abscisas responde a la concentración de la solución saturada de la sal $S_1$ en agua, cuando esta sal sola está presente en la solución.

La concentración a saturar de sal $S_1$ disminuye con la adición a la solución de cierta cantidad de sal $S_2$ (en atención a la comunidad de iones salinos). En este caso se obra así: se disuelve cierta cantidad de sal $S_2$ y ya después se satura la solución con la sal $S_1$. De ese modo se obtienen una serie de puntos $a$, $b$, $c$, $d$, etc. que responden a la concentración a saturar de la sal $S_1$ en la solución con contenido de diferentes cantidades de sal $S_2$. La línea $QA$ es la de saturación de la solución con la sal $S_2$ en dependencia del contenido de sal $S_1$.

La línea $PA$ que es la de saturación de la sal $S_2$ en dependencia del contenido de la sal $S_1$ se obtiene de modo análogo. El punto $A$, perteneciente a las dos líneas de saturación simultáneamente, caracteriza la saturación de la solución con ambos sales, las cuales, al evaporarse esta solución, se precipitan simultáneamente de la solución a la fase sólida. Este punto lleva la denominación de *punto eutónico*. De ese modo tenemos las siguientes zonas del diagrama:

$H_2OPAQ$ es la zona de soluciones saturadas de ambas sales ($L$);
$PAB$ es la zona de mezcla de las soluciones saturadas con sal $S_2$, con esta misma sal en estado sólido ($L + S_1$);
$BAC$ es la zona de las mezclas de las sales sólidas $S_1$ y $S_2$ con la solución saturada con ambas sales ($L + S_1 + S_2$).

Este diagrama se refiere a cierta temperatura $t_1$ constante para el caso dado. En este diagrama examinemos el proceso de evaporación por calentamiento de la solución saturada $I$ a la temperatura constante $t_1$. A medida de la evaporación del disolvente, es decir, a medida de la disminución de su cantidad, las concentraciones $S_1$ y $S_2$ en la solución van aumentando. Por consiguiente, el punto representativo de la solución se desplaza hacia las mayores concentraciones de sales (puntos *2*, *3*, etc.). Este desplazamiento se efectúa por la línea recta *1c*, ya que la relación de las concentraciones de ambas sales se queda constante, es decir,

$$\frac{S_1}{S_2} = \frac{1-1'}{1-1''} = \frac{2-2'}{2-2''} = \frac{3-3'}{3-3''}, \text{ etc.}$$

De ese modo, tenemos:

$$L\,(1) \xrightarrow{t_1} L\,(c) + \text{vapor}.$$

Cuando el punto figurativo logre la línea de saturación de la solución con la sal $S_1$ (punto $c$), empieza la precipitación de esta sal a la fase sólida, es decir, su concentración en la fase líquida disminuye y, por consiguiente, aumenta la concentración de la sal $S_2$. Ya que la solución se queda saturada en relación a $S_1$, entonces el punto representativo de la solución se desplaza por la línea $cA$. Así, tenemos

$$L\,(c-A) \xrightarrow{1} S_1 + \text{vapor}.$$

Al lograr el punto $A$, la solución quedándose saturada con la sal $S_1$, se satura también con la $S_2$ y ambas estas sales empiezan a pre-

cipitarse a la fase sólida en forma de mezcla (eutónica). Este proceso continúa hasta la separación de las últimas gotas de disolvente.

El diagrama isotérmico de solubilidad se complica un poco, si las sales interaccionan químicamente una con otra, es decir, forman una sal doble. En este caso la sal doble posee una rama propia de solubilidad en la línea de saturación de la solución.

En la fig. 98 se representa el diagrama isotérmico de solubilidad de las sales $S_1$ y $S_2$ en el agua, con la particularidad de que las sales $S_1$ y $S_2$ forman como resultado de la interacción la sal doble $S_1$ $S_2$.

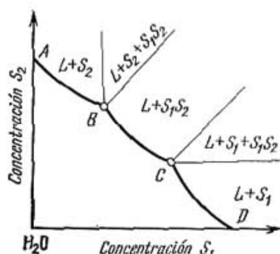



Fig. 98. Diagrama isotérmico de solubilidad de las sales $S_1$ y $S_2$ en el agua si se forma la sal doble $S_1S_2$

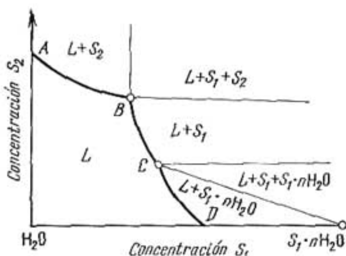



Fig. 99. Diagrama isotérmico de solubilidad de las sales $S_1$ y $S_2$ en el agua, si una de las sales forma el hidrato $S_1 \cdot n\ H_2O$ estable

La línea *CD* del diagrama es la de saturación de la solución con la sal $S_1$, la línea *AB*, con la sal $S_2$, y la línea *BC*, con la sal doble $S_1S_2$. Los puntos *B* y *C* son los puntos eutónicos, en los cuales la solución es saturada con las sales $S_2$ y $S_1S_2$ (en el punto *B*) o con las sales $S_1$ y $S_1S_2$ (en el punto *C*).

Cuando una de las sales forma hidrato estable, el diagrama isotérmico de solubilidad será semejante al presentado en la fig. 99. En la figura se ve que también el hidrato tiene rama propia de solubilidad en la línea de saturación de la solución.

Una serie de diagramas isotérmicos, construidos para diferentes temperaturas, se puede unificar en el diagrama politérmico que describe la variación del estado de la solución en dependencia de la temperatura y de la concentración de las sales. En la fig. 100 se muestra este diagrama politérmico de solubilidad de las sales $MgCl_2$ y KCl en el agua.

En el plano *APN'* se representa el diagrama de estado del sistema agua—sal $MgCl_2$. El punto *B* es el punto eutéctico de este sistema. Las ramas aisladas significan:

*N'L'*, precipita hidrato $MgCl_2 \cdot 2H_2O$;
*L'S'*, precipita hidrato $MgCl_2 \cdot 4H_2O$;
*S'R'*, precipita hidrato $MgCl_2 \cdot 6H_2O$;

$R'H'$, precipita hidrato $MgCl_2 \cdot 8H_2O$;
$H'E'$, precipita hidrato $MgCl_2 \cdot 10H_2O$;
$E'B$, precipita hidrato $MgCl_2 \cdot 10H_2O$;
$AB$, se cristaliza el hielo.

En el plano $APQ$ se representa el diagrama de estado del sistema agua—sal KCl. El punto $C$ es el punto eutéctico de este sistema. Las ramas del diagrama significan:

$CQ$, precipitan los cristales de KCl;
$AC$, se cristaliza el hielo.

En vista de que el punto $A$ es el punto de congelación del agua, entonces éste corresponde a 0° C en el eje de temperaturas.

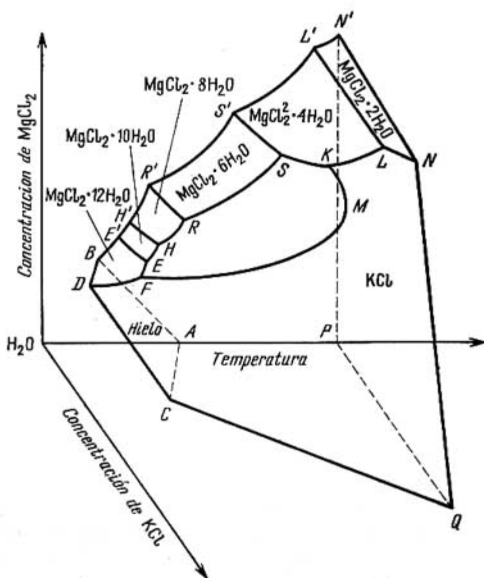



Fig. 100. Diagrama politérmico de solubilidad de las sales $MgCl_2$ y KCl en el agua

El plano $N'PQ$ es el diagrama isotérmico de solubilidad a la temperatura de ebullición del agua y lleva la denominación de *límite de ebullición*. De este modo, el punto $P$ corresponde a 100° C en el eje de las temperaturas.

El punto $D$ es el punto eutéctico del sistema agua—$MgCl_2 \cdot$KCl.

Ahora examinemos el significado de las superficies, cuyo conjunto da el diagrama politérmico de solubilidad. Cada superficie es el límite de saturación de la solución en relación a cierta fase sólida.

Así, la superficie *DFMKLNQCD* corresponde a la saturación con el KCl; la superficie *NLL'N'N*, con el $MgCl_2 \cdot 2H_2O$; la superficie *LL'S'SKL*, con el $MgCl_2 \cdot 4H_2O$; la superficie *SS'R'RS*, con el $MgCl_2 \cdot 6H_2O$; la superficie *RR'H'R*, con el $MgCl_2 \cdot 8H_2O$; la superficie *HH'E'EH*, con el $MgCl_2 \cdot 10H_2O$; la superficie *EE'BDFE*, con el $MgCl_2 \cdot 12H_2O$; la superficie *FEHRSKMF*, con el $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ y, finalmente, la superficie *ABDCA* corresponde a la cristalización de la solución del mismo disolvente, es decir, a la precipitación de los cristales de hielo.

El corte del diagrama politérmico de solubilidad con las superficies perpendiculares al eje de las temperaturas, permite obtener los diagramas isotérmicos de solubilidad para cualquier temperatura.

# Capítulo X

# PRINCIPIOS DE LA TERMODINAMICA GEOMETRICA

El diagrama de estado es resultado de la investigación experimental. Sin embargo, la construcción del diagrama no es un resultado solamente empírico. A la par con el gran material experimenta- acumulado en esta rama, las diferentes teorías que permiten consl truir los elementos del diagrama de estado parcial o integramente tienen gran valor. Los métodos de estudio teórico de los sistemas, creados al día de hoy son sólo parcialmente aptos para solucionar este importante problema y no permiten controlar seguramente la corrección de los datos experimentales obtenidos. Estas teorías tampoco permiten prever unívocamente la aparición de nuevos tipos de diagramas de estado y el carácter de las transiciones mutuas de los tipos conocidos de diagramas a considerables variaciones de la presión. Además, este problema tiene importancia no sólo teórica, sino también práctica en todas aquellas ramas, en las cuales es necesario tener en cuenta las particularidades del transcurso de los procesos a altas presiones, lo que tiene lugar en ciertas ramas de la tecnología química, así como también durante la formación de los minerales y de las rocas de minas. Este problema adquiere aún mayor valor, ya que los diagramas de estado conocidos se han estudiado casi exclusivamente a presión atmosférica la que, como se sabe, no representa un punto especial en la escala de presiones.

El método clásico de la termodinámica geométrica, a veces denominado *método del potencial isobárico o método de superficies del poten-*

*cial isobárico* es un método más objetivo que permite controlar los diagramas de estado que se tienen, y también el método de predicción de los posibles tipos de diagramas de estado. Este método es simple y exacto, y su mérito principal consiste en la claridad y universalidad.

El método de la termodinámica geométrica que emplea las construcciones geométricas y la noción sobre el potencial isobárico, se basa en el primer y segundo principio de la termodinámica.

Según el primer principio de la termodinámica, para todos los sistemas homogéneos y heterogéneos tenemos:

$$dQ = dU + pdV,$$

donde $dQ$ es el efecto térmico elemental;
$dU$ es el cambio elemental de la energía interna del sistema;
$dA$ es el trabajo elemental que se refiere al proceso termodinámico a considerar.

Según el segundo principio de la termodinámica:

$$\frac{dQ}{T} \leqslant dS,$$

donde $dS$ es el cambio elemental de entropía, el que sirve de medida de la energía dispersada del sistema.

Unificando la ecuación con la desigualdad, obtenemos:

$$dU + pdV - TdS \leqslant 0.$$

De obstáculo a esta operación matemática puede servir sólo el caso, en que $T = 0$. Sin embargo, este caso se excluye en vista de que, según el tercer principio de la termodinámica, el cero absoluto es inaccesible.

Si se considera el proceso a $p =$ const y $T =$ const, entonces el primer miembro de la desigualdad obtenida representa el cambio elemental del potencial isobárico. El potencial isobárico $G$, según la definición, es función de las variables $p$ y $T$:

$$G = f(p, T)$$

o

$$G = U + pV - TS,$$

de donde a $p =$ const y $T =$ const tenemos:

$$dG = dU + pdV - TdS.$$

Analizando las expresiones citadas, llegamos a la conclusión que

$$dG \leqslant 0.$$

Esta desigualdad es el concepto principal, en el cual se apoya la termodinámica geométrica. El contenido de esta expresión se reduce a lo siguiente. Los procesos espontáneos (naturales) se realizan así, que la diferencial del potencial isobárico es magnitud negativa. Esto significa que la magnitud del potencial isobárico disminuye.

El sistema después de algunas variaciones llega al estado de equilibrio que se caracteriza por el valor mínimo del potencial isobárico en las condiciones dadas ($p$ = const, $T$ = const), y entonces la variación del potencial isobárico cesa ($dG = 0$). Esto es caso límite de cualquier proceso espontáneo. En otras palabras, todos los procesos espontáneos que conducen los sistemas a equilibrio, pueden caracterizarse simbólicamente del siguiente modo:

$$G \to G_{\text{mín}}.$$

El potencial isobárico $G$ del sistema que no está en equilibrio, puede tomar todos valores que son mayores, que los del potencial isobárico $G_{\text{mín}}$ determinados a los valores de $p$ y $T$ dados. Los sistemas desequilibrados pasan espontáneamente al estado de equilibrio y su potencial isobárico adquiere al final el valor $G_{\text{mín}}$ que generalmente caracteriza el logro de los equilibrios en el sistema.

Examinemos la dependencia del potencial isobárico de la temperatura, de la presión y de la composición.

## § 56. Dependencia del potencial isobárico en función de la temperatura y de la presión

Teniendo presente que el potencial isobárico es función de estado, cuya variación al pasar el sistema de un estado al otro no depende del camino de transición (es decir, la diferencial del potencial isobárico es diferencial total y es igual a la suma de las diferenciales parciales respecto a las variables independientes), podemos escribir:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT.$$

De otro lado, diferenciando la ecuación

$$G = U + pV - TS$$

respecto a todas las variables, obtenemos:

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT$$

o

$$dG = VdP - SdT,$$

en vista de que

$$dU = TdS - pdV.$$

Comparando las ecuaciones para $dG$, descubrimos que

$$\left(\frac{dG}{\partial T}\right)_p = -S.$$

Ya que la entropía $S$ puede tener sólo valores positivos ($S > 0$), entonces al aumentar la temperatura, el potencial isobárico $G$ disminuye. Además, puesto que con el ascenso de la temperatura tiene

lugar el crecimiento de la entropía $S$, es decir,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p > 0, \tag{416}$$

entonces la diferenciación reiterada da:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p < 0. \tag{417}$$

Esto permite hacer la conclusión de que la convexidad de la curva de la dependencia de $G$ en función de $T$ está dirigida en sentido contrario del eje de abscisas. En la fig. 101 viene dada la representación




Fig. 101. Dependencia entre el potencial isobárico y la temperatura ($p$ = const)

geométrica de la función $G = f(T)$ a $p$ = const. Todos los puntos que se encuentran por encima de la curva trazada en el gráfico, corresponden a la presión dada y a las temperaturas correspondientes a

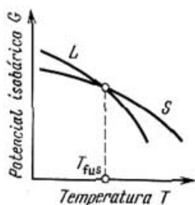



Fig. 102. Variación del potencial isobárico con la temperatura ($p$ = const): $L$, para el estado líquido; $S$, para el estado cristalino

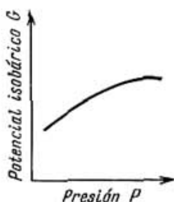



Fig. 103. Dependencia del potencial isobárico en función de la presión ($T$ = const)

los estados desequilibrados del sistema. Los puntos que se encuentran en la curva, responden a los estados de equilibrio a las temperaturas correspondientes.

Es importante poner atención en la siguiente circunstancia: en caso general cada fase del sistema posee potencial isobárico propio. La entropía de las diferentes fases es diferente, por consiguiente, es diferente también la curvatura de las curvas $G = f(T)$, por eso es

posible la intersección de las curvas a alguna temperatura determinada, como esto se muestra en la fig. 102. El sistema a esta temperatura resulta estable, es decir, se encuentra en estado de equilibrio con la presencia de las dos fases. Sin embargo, a todas las demás temperaturas el sistema adquiere potencial isobárico mínimo sólo cuando una de las fases que posee gran potencial isobárico, se transforma por completo en la otra que posee menor potencial isobárico a la temperatura dada.

Analizamos la dependencia del potencial isobárico en función de la presión análogamente a lo hecho para su dependencia en función de la temperatura y descubrimos que

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V.$$

Ya que el volumen se caracteriza siempre por la magnitud positiva ($V > 0$), entonces con el aumento de la presión tiene lugar el incremento del potencial isobárico. Además, en vista de que

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T < 0, \tag{418}$$

entonces

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T < 0 \tag{419}$$

y, por consiguiente, la convexidad de la curva $G = f(p)$ está dirigida en sentido contrario del eje de abscisas, como esto se muestra en la fig. 103.

## § 57. Dependencia entre el potencial isobárico y la composición del sistema

Este problema es más complejo que los anteriores, y examinarlo es más fácil para los casos individuales. Para la simplicidad consideremos sólo los sistemas binarios.

Si los componentes son completamente insolubles uno en otro y en todo el intervalo de concentraciones desde $A$ hasta $B$ se forma mezcla de éstos, entonces el potencial isobárico de este sistema se encuentra por la regla de actividad, como esto se muestra en la fig. 104. En este caso el potencial isobárico de la aleación (mezcla) es función lineal de la concentración.

Si los componentes son completamente solubles uno en otro (casos de formación de soluciones líquidas o sólidas ilimitadas), entonces la dependencia entre el potencial isobárico y la concentración debe expresarse por una línea suave continua. En caso general la posición de esta línea es análoga a la presentada en la fig. 105, y se caracteriza con lo siguiente. La curva del potencial isobárico encuentra el eje de ordenadas en los puntos, correspondientes a los potenciales isobáricos de los componentes puros. Esta situación es evidente y no exige alguna demostración.

La curva del potencial isobárico es convexa hacia el eje de abscisas en toda su extensión, si las soluciones son estables con cualquier composición. Esta afirmación puede ser demostrada fácilmente por reducción al absurdo. Ya que cualquier alteración de la homogeneidad en el sistema conduce a la formación de la mezcla, cuyo potencial isobárico se determina por la regla de aditividad, entonces es evidente que siempre en este caso tendrá lugar el aumento del potencial isobárico del sistema.

La curva del potencial isobárico toca los ejes de ordenadas extremos. Para demostrar esta situación es necesario examinar la variación

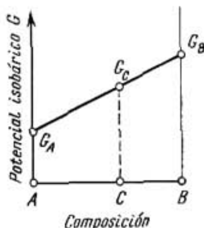



Fig. 104. Potencial isobárico de la mezcla de componentes, que no se disuelven uno en otro ($p$ = const, $T$ = const)

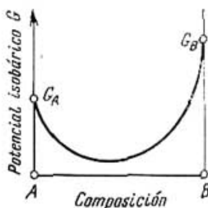



Fig. 105. Potencial isobárico de la mezcla de componentes, que se disuelven ilimitadamente uno en otro ($p$ = const, $T$ = const)

de la tangente del ángulo de inclinación de la tangente a la curva del potencial isobárico, que se forma entre la tangente y el sentido positivo del eje de las composiciones. Esta será la primera derivada:

$$\frac{\partial G}{\partial x_i} = \operatorname{tg} \alpha.$$

Es evidente que esta derivada también representa el potencial químico de uno de los componentes en la solución, es decir, el trabajo de transporte de la unidad de masa del componente desde la fase dada hacia la otra:

$$\frac{\partial G}{\partial x_i} = \mu_i.$$

La magnitud del potencial químico para las soluciones se determina por la expresión:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i,$$

donde $\mu_i$ es el potencial químico del componente $i$, cuya concentración en la solución es igual a $x_i$

$\mu_i^\circ$ es la magnitud determinada por la temperatura y por la naturaleza del componente $i$;

$R$ es la constante universal de los gases;

$T$ es la temperatura.

El análisis de la expresión general, examinada en relación al componente $B$:

$$\frac{\partial G}{\partial x_B} = \mu_B = \mu_B^{\circ} + RT \ln x_B, \quad (420)$$

*permite hacer las siguientes conclusiones.* Si $x_B \to 0$, *entonces* $\ln x_B \to -\infty$, por consiguiente, $\mu_B \to -\infty$. Esto significa que $\log \alpha \to -\infty$ y $\alpha \to 90°$, *es decir, la tangente a* la curva *del* potencial isobárico de la solución tiende a coincidir con el eje de ordenadas del componente puro $A$, cuando $x_B \to 0$. Lo análogo puede ser demostrado para la ordenada del componente puro $B$.

Ahora examinemos algunos casos de representación de los equilibrios de fase. En primer lugar, nos interesan los equilibrios tales,

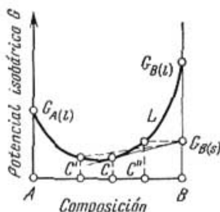



Fig. 106. Potencial isobárico cuando el componente puro se encuentra en equilibrio con la solución ($p$ = const, $T$ = const):
$L$, potencial isobárico del fundido, $G$, potencial isobárico de los cristales del componente $B$

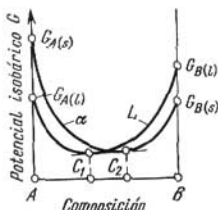



Fig. 107. Potencial isobárico, estando en equilibrio dos soluciones ($p$ = const, $T$ = const $L$, potencial isobárico del fundido, $\alpha$, potencial isobárico de la solución sólida

*como el equilibrio de la solución con una de los componentes* y el equilibrio de dos soluciones.

En la fig. 106 se cita el ejemplo del equilibrio de la solución líquida (fundido) con el componente $B$ en estado sólido. La composición de la aleación que es saturada en relación a los cristales $B$, se puede encontrar, trazando la tangente del punto que corresponde al potencial isobárico de los cristales $B$, a la curva del potencial isobárico del fundido. El punto de contacto responderá a la composición buscada del fundido (punto $c$). Es evidente que el sistema cristales $B$—fundido de composición $c$ poseerá el menor potencial isobárico (y, por consiguiente, será el más estable), en vista de que todas las demás líneas (por ejemplo, para los fundidos $c'$ y $c''$) se sitúan por encima de la tangente.

*En la fig. 107 se da un ejemplo del equilibrio de un fundido y de* una solución sólida. Las composiciones, en las condiciones dadas, de *las soluciones en equilibrio que se fijan por una posición determi*nada de las curvas del potencial isobárico, se determinan trazando una tangente común a ambas curvas. La presencia de esta tangente

evidencia la igualdad de los potenciales químicos de los componentes en ambas fases, lo que corresponde a la igualdad de los trabajos de *transporte de la unidad de masa del componente desde una fase a la* otra, es decir, se establece el equilibrio. Los puntos de contacto responden a las composiciones buscadas de las soluciones en equilibrio.

Esta afirmación exige demostración más estricta, ya que es posible el caso de igualdad de los potenciales químicos de los componentes siendo iguales los ángulos de inclinación de las tangentes, cuando éstas no son continuación una de otra. Nos limitamos a lo que ya fue dicho en cuanto a esto.

Si la solución en cierta zona de concentraciones resulta inestable *y se descompone en otras dos, en este caso en la curva del potencial*

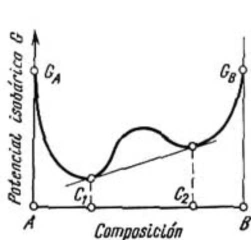



Fig. 108. Potencial isobárico, estando en equilibrio dos soluciones *sólidas* ($p = const$, $T = const$)

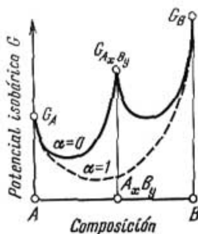



Fig. 109. Potencial isobárico del sistema, en el cual se forma un *componente químico* ($p = const$, $T = \text{const}$)

isobárico surgen dos mínimos y el máximo fig. 108. El trazado de la tangente común a los mínimos de la curva del potencial isobárico permite encontrar las composiciones de las soluciones en equilibrio una con otra, que se forman en la zona de inestabilidad de la solución homogénea.

Cuando se forme en el sistema un compuesto químico, el curso de las curva del potencial isobárico, al lograr la ordenada de este compuesto, no se diferencia en nada del curso de las mismas curvas con el logro de la ordenada del componente puro. Naturalmente, esto será válido sólo cuando el compuesto químico resulta estable y el grado de su disociación es nula ($\alpha = 0$). Las curvas del potencial isobárico no varían su curso con la disociación total del compuesto químico ($\alpha = 1$) y son análogas a las curvas del potencial isobárico para la solución homogénea. En la fig. 109 se ilustran ambos casos mencionados. La variación continua de la posición posible de las curvas del potencial isobárico que tiene lugar en correspondencia total con las leyes señaladas anteriormente, da la posibilidad de obtener todos los puntos del diagrama de estado. En las figs. 110 y 111 se realizan las construcciones geométricas correspondientes para los diagramas de estado con eutéctico simple y para los diagramas de

estado con una serie continua de soluciones sólidas. De estas construcciones es fácil deducir los principios generales, empleados por el método de la termodinámica geométrica en todos los casos restantes.

Terminando el estudio de los postulados básicos y de los métodos de empleo de las construcciones geométricas con el uso de las nociones sobre el potencial isobárico, se debe señalar la posibilidad que da el empleo de este método. Ante todo tenemos un método de análisis

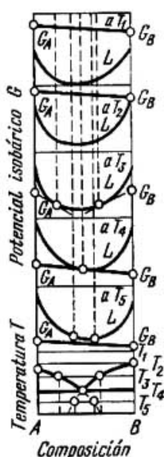



Fig. 110. Construcción del diagrama de estado con eutéctico simple

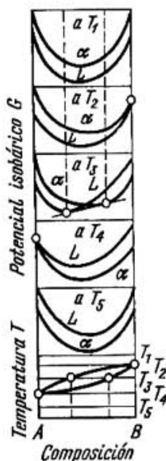



Fig. 111. Construcción del diagrama de estado del sistema con solubilidad ilimitada de los componentes en los estados líquido y sólido

para corregir la construcción de los diagramas de estado. Después obtenemos la posibilidad de predecir unas u otras variantes del equilibrio entre fases en diferentes condiciones. Las conclusiones hechas contradicen a la regla de las fases. Incluso en aquellos casos, cuando el empleo de la regla de las fases encuentra dificultades, es posible su solución.

## § 58. Sobre la disposición relativa de las líneas de los equilibrios entre fases en los diagramas de estado

El método de la termodinámica geométrica puede ser empleado para la estricta demostración objetiva de la corrección (o incorrección) de la disposición relativa de las líneas del equilibrio entre fases en los diagramas de estado.

En las figs. 112 y 113 se presentan los diagramas de estado de los sistemas binarias con solubilidad limitada de los componentes en estado sólido y con la presencia de las transformaciones nonvariantes, eutéctica y peritéctica. Allí mismo se representa la disposición

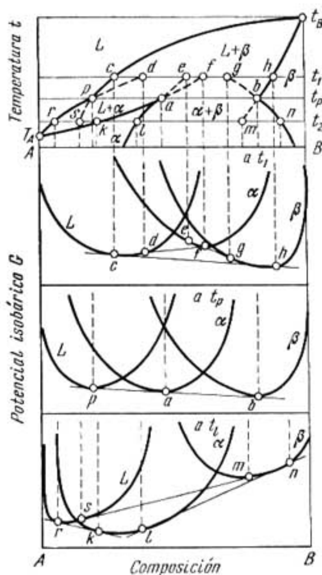


Fig. 112. Empleo del método de la termodinámica geométrica para el análisis de la disposición relativa de las líneas del equilibrio entre fases en el diagrama de estado del tipo eutéctico

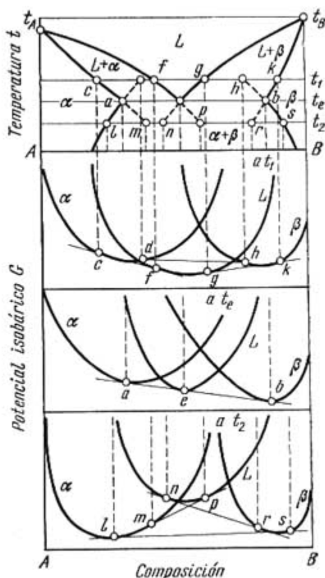


Fig. 113. Empleo del método de la termodinámica geométrica para el análisis de la disposición relativa de las líneas del equilibrio entre fases en el diagrama de estado del tipo peritéctico

relativa de las líneas del potencial isobárico para las fases en equilibrio a la temperatura de transformación nonvariante ($t_e$ y $t_P$), a la temperatura más alta ($t_1$) y la más baja ($t_2$).

A la temperatura de la transformación nonvariante se encuentran en equilibrio tres fases: el fundido ($L$), la solución sólida $B$ en $A$ ($\alpha$) y la solución sólida $A$ en $B$ ($\beta$). Este equilibrio se caracteriza por la tangente común a las tres curvas del potencial isobárico ($L$, $\alpha$ y $\beta$). Las rectas *aeb* (fig. 112) y *pab* (fig. 113) son así.

Con cierto sobrecalentamiento (hasta $t_1$) o sobreenfriamiento (hasta $t_2$) a la par con los equilibrios entre fases estables se hacen posibles los equilibrios entre fases metastables debidos a la detención de las

transformaciones nonvariantes. Tanto las transformaciones estables, como metastables se caracterizan por las tangentes comunes a las curvas del potencial isobárico. Los equilibrios que se tienen en este caso se presentan en la tabla 9, en la cual se citan las fases en equilibrio, y entre paréntesis se da el punto que determina composición de la fase dada.

*Tabla 9.* **Equilibrios entre fases en los sistemas de tipo eutéctico y peritéctico**

| Diagrama de estado de tipo eutéctico (fig. 111) | | | Diagrama de estado de tipo peritéctico (fig. 113) | | |
|---|---|---|---|---|---|
| temperatura | equilibrio entre fases | | temperatura | equilibrio entre fases | |
| | estable | metastable | | estable | metastable |
| $t_1 > t_e$ | $L(f)+\alpha(c)$ <br> $L(g)+\beta(k)$ | $\alpha(d)+\beta(h)$ | $t_1 > t_p$ | $L(c)+\beta(h)$ | $L(d)+\alpha(f)$ <br> $\alpha(e)+\beta(g)$ |
| $t_2 < t_e$ | $\alpha(e)+\beta(s)$ | $L(p)+\alpha(m)$ <br> $L(n)+\beta(r)$ | $t_2 > t_p$ | $L(r)+\alpha(k)$ <br> $\alpha(e)+\beta(h)$ | $L(s)+\beta(m)$ |

Las prolongaciones de las líneas del equilibrio entre fases en la zona de su metastabilidad, pasan en los diagramas de estado, presentados en las figs. 112 y 113, en las zonas de dos fases. Dirigiéndose a los diagramas del potencial isobárico, vemos que lo dicho encuentra reflejo en tal disposición relativa de las tangentes comunes que caracterizan los equilibrios entre fases, con el cual las tangentes para los equilibrios estables se disponen más abajo de las tangentes para los equilibrios metastables.

Si se imagina tal disposición relativa de las líneas de los equilibrios entre fases en el diagrama de estado, en que las prolongaciones de éstas en la zona de su metastabilidad se encuentran en las zonas de una fase (fig. 114), en este caso, como resultado de la ejecución de las construcciones geométricas las tangentes comunes para los equilibrios metastables se disponen más abajo, que las tangentes para los equilibrios estables. En vista de que su disposición tal contradice a la noción universalmente admitida sobre el valor del potencial isobárico en los estados estable y metastable, entonces se debe concluir que la posición inicial, que ha conducido a tal variante, es imposible.

En una serie de casos, sin embargo, la extrapolación de las curvas en la zona del equilibrio de una fase no refuta la posibilidad termodinámica de tal variante de su disposición relativa. Lo dicho

se refiere a los trazos imaginarios de las curvas del equilibrio entre fases después de su intersección en los diferentes puntos extremos de los diagramas de estado (fig. 115).

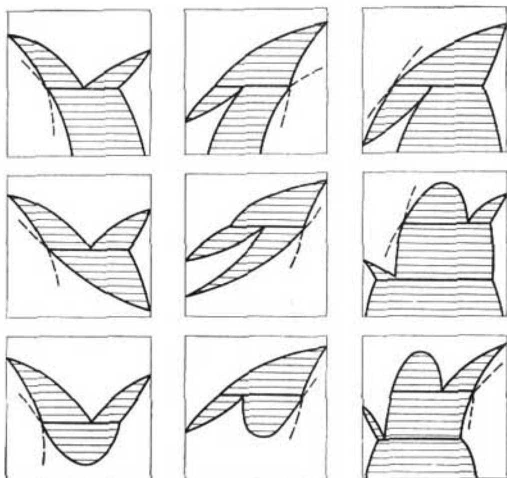


Fig. 114. Variantes termodinámicamente imposibles de la disposición relativa de las curvas del equilibrio entre fases en algunos tipos básicos de diagramas de estado

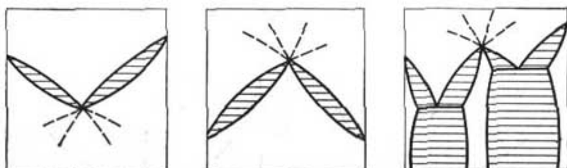


Fig. 115. Algunos ejemplos de los casos posibles de la prolongación de la línea del equilibrio entre fases en la zona de una fase del diagrama de estado

Atención especial merecen los casos particulares, cuando la disposición relativa de las líneas del equilibrio entre fases es tal que en la zona de dos fases se admite la extrapolación sólo de una línea del equilibrio entre fases, mientras que la otra a la extrapolación coincide con la horizontal de la transformación nonvariante (horizontal es tangente a la curva a considerar en el punto de su intera-

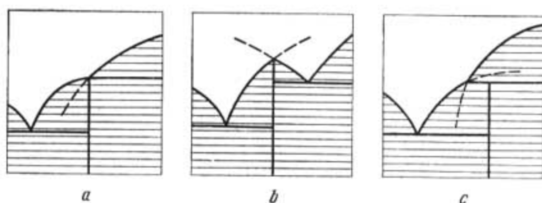



Fig. 116. Disposición relativa de las ramas de la curva del líquido en los diagramas de estado con un compuesto químico

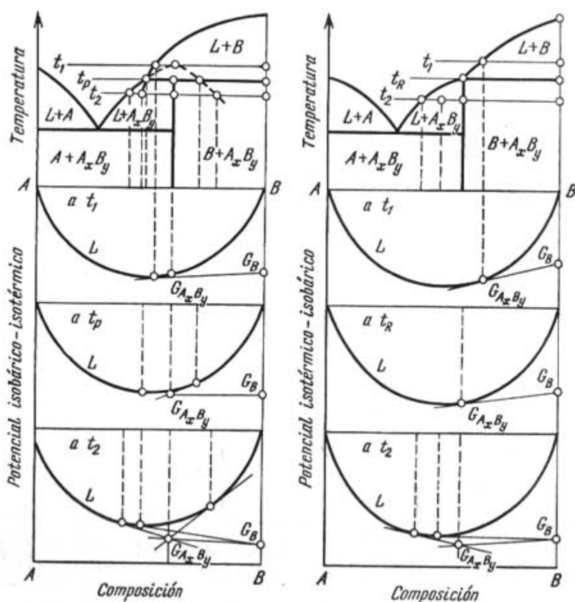



Fig. 117. Empleo del método de la termodinámica geométrica para el análisis de la disposición relativa de las líneas del equilibrio entre fases en los diagramas de estado con compuesto químico

sección). Tal es la disposición de las líneas en el diagrama de estado con así denominado punto intermedio. (fig. 116, *a*), intermedio entre los puntos distéctico (fig. 116, *b*) y peritéctico (fig. 116, *c*) de los diagramas de estado con compuesto químico (véase también la fig. 80, *a*). La demostración correspondiente por el método de la termodinámica geométrica se cita en la fig. 117.

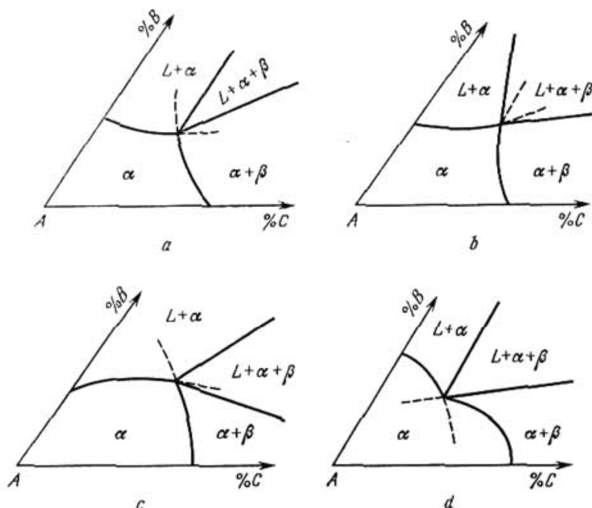



Fig. 118. Ejemplo de la disposición posible (*a* y *b*) e imposible (*c* y *d*) de las líneas del equilibrio entre fases en los cortes isotérmicos de los diagramas de estado de los sistemas de tres componentes

De ese modo, la regla examinada sobre la disposición relativa de las curvas del equilibrio entre fases tiene restricciones. Por eso, en cada caso individual se debe analizar la posibilidad termodinámica de la disposición relativa de las curvas del equilibrio entre fases que se tienen, empleando el método objetivo e intuitivo de la termodinámica geométrica y evitando el empleo inconsciente de la regla sobre la imposibilidad de la prolongación de las curvas de equilibrio en las zonas de una fase de los diagramas de estado.

Empleando procedimientos análogos de demostración termodinámica, se puede establecer las leyes de la disposición relativa de los límites de las zonas de fases de los diagramas de estado de tres componentes.

En la fig. 118 se citan algunos ejemplos de disposición relativa posible e imposible de las curvas del equilibrio entre fases en los

cortes isotérmicos de los diagramas de estado de tres componentes. Las prolongaciones de las líneas que limitan la zona de una fase, pueden encontrarse o bien en diferentes zonas de dos fases, o bien en una zona de tres fases. Son imposibles los casos, en que las prolongaciones de estas líneas se encuentran en la zona de una sola fase o la prolongación de una línea cae en la zona de dos fases y la otra, en la de tres fases.

Todas las regularidades indicadas de la disposición relativa de las curvas en los diagramas de estado pueden ser empleadas para comprobar la corrección de los resultados obtenidos del estudio experimental del sistema y para pronosticar con aproximación la disposición posible de otras zonas de fases contiguas con las zonas estudiadas de los diagramas de estado.

## § 59. Termodinámica geométrica. Topología química y análisis físico-químico

El problema del estudio o, como se dice, de la construcción de los diagramas de estado en el presente está solucionado sólo en una pequeña parte. Se ha construido cerca del 20% de diagramas de estado de sistemas binarias, cerca del 4 a 5% de sistemas de tres componentes, etc. Por consiguiente, aún hay por delante un trabajo experimental y teórico muy grande.

Entre los métodos de construcción de los diagramas de estado fueron examinados sólo básicos procedimientos experimentales (análisis térmico simple y diferencial, págs. 197-199) y teóricos (a partir de la dependencia entre el potencial isobárico y la temperatura y composición, págs, 266-268). En la práctica se emplea un número considerablemente mayor de procedimientos. Casi toda propiedad física o química puede ser empleada, al examinar su dependencia en función de la temperatura, composición y otros parámetros de estado, para construir los límites (superficies, líneas) de las zonas de fases de los diagramas de estado. La formulación de las regularidades de la variación de las propiedades con la composición y con otros parámetros de estado, así como también el empleo práctico de las leyes establecidas durante el estudio de las zonas de fases y de los puntos del diagrama de estado constituyen el objeto del método científico, denominado *análisis físico-químico**).

El análisis físico-químico, como método científico, se diferencia en principio de otro enfoque del estudio de los sistemas físico-químicos, en el que se investiga detalladamente las diferentes propieda-

---

* ) Al conocernos el análisis físico-químico, es útil prestar atención en la diferencia del término «análisis físico-químico» de otros términos en apariencia semejante, tales como «química física» (disciplina sobre las leyes más generales, a las cuales se someten las transformaciones químicas), «química-física» (complejo de conocimiento de física y química) y, además, del término «física química» (disciplina sobre las transformaciones físicas de los elementos químicos).

des de los distintos objetos químicos (elementos, compuestos, fases y sus mezclas) en estado más puro o premeditadamente aleado, para conocer su naturaleza y revelar las posibilidades de su empleo práctico.

Como se sabe, las expresiones analíticas que describen los equilibrios de fase, son muy voluminosas y definen los límites de las zonas de fases sólo con aproximación. Por eso, en la teoría de los equilibrios entre fases predomina el empleo de las figuras geométricas, las representaciones gráficas de los diagramas de estado. Esto sirve frecuentemente de base para denominar la teoría y la práctica del estudio de los equilibrios entre fases, termodinámica geométrica*).

Un resultado del empleo del análisis físico-químico es la construcción de las figuras geométricas, gráficos propiedad—composición, propiedad—temperatura, etc., con la particularidad de que los elementos de estas figuras geométricas responden estrictamente a las zonas de fases del sistema físico-químico que se estudia. En otras palabras, a cada trazo o a cada zona de la representación gráfica de la dependencia propiedad—parámetro de estado les corresponde una zona de fase determinada del objeto químico simple o complejo examinado. En esto consistía la idea esencial del análisis físico-químico, y esto mismo sirvió de causa para relacionarlo a la así denominada *topología química*. Aquí mismo señalamos que el empleo práctico de las representaciones geométricas para el estudio de los sistemas físico-químicos (termodinámicos) se puede considerar, en ciertos casos, como sinónimos el análisis físico-químico y la termodinámica geométrica*).

La idea básica del análisis físico-químico se separa en dos principios correlacionados: el principio de continuidad y el principio de correspondencia. Su esencia consiste en lo siguiente.

La propiedad que se estudia en dependencia de la variación de uno o de varios parámetros de estado (concentración, temperatura, presión, etc.) varía sin falta, continuamente, es decir, sin discontinuidades, sin saltos bruscos. Esto significa que la variación infinitesimal del parámetro de estado cambia también las propiedades del sistema en la magnitud infinitesimal.

Indudablemente, la continuidad de las dependencias propiedad—parámetro de estado no excluye el surgimiento en éstas de puntos y líneas extremos, tales como máximos y mínimos y que pueden modificarse trás la transformación de las coordenadas, así como de puntos y líneas especiales. Entre los puntos y líneas especiales se debe indicar los puntos y líneas de inflexión (variación del signo de la curvatura) que se encuentran en las dependencias propiedad—parámetro de estado y así denominados puntos especiales o singulares (nudos, de retorno, de ruptura, de interrupción, etc.), así como los correspondientes dobleces; tanto unos, como otros son invariantes respecto a la

---

*) Aquí el término «termodinámica geométrica» se trata más ampliamente que en la pág. 266.

*) Aquí el término «termodinámica geométrica» se trata más estrechamente.

transformación de las coordenadas. Los puntos especiales y particulares o singulares, las líneas y dobleces corresponden a las fronteras de las zonas de fases, y los trazos de líneas y superficies comprendidos entre ellos, corresponden a las propias zonas de fases. En esto consiste el principio de correspondencia empleado en el análisis físico-químico.

El aspecto concreto de la dependencia propiedad—parámetro de estado (posición de los puntos y de las líneas del comienzo y del final, los valores de las derivadas, su signo y ritmo de variación) de modo complejo se determina también por aquella propiedad, que está elegida para el estudio del sistema, y por la naturaleza físico-química de la fase o del conjunto de fases sometidos a estudio.

Las leyes más importantes, formuladas como resultado de la acumulación de datos experimentales en el transcurso de varias décadas de empleo práctico de los métodos del análisis físico-químico, sirven de base sólida para el estudio racional de los objetos físico-químicos y para el control de la corrección de los resultados obtenidos. Las contradicciones que se observan hasta ahora causaron el descubrimiento de las omisiones metódicas. Así, por ejemplo, eran las cosas con la dependencia lineal anómala de la microdureza en función de la concentración en una serie de sistemas de semiconductores (Ge—Si, InAs—InP y otros). Esta dependencia en los sistemas anteriormente estudiados tenía carácter de curva suave con máximo. Resultó que la causa de la anomalía se ocultaba en la fragilidad desigual de las aleaciones con diferente concentración. El recuento de la rotura frágil de las pruebas de microdureza condujo a la corrección de la «anomalía».

De otro modo es el asunto con algunos experimentos recientes, que se ligan con mediciones de mayor precisión de ciertas propiedades sensibles estructuralmente. Así, por ejemplo, el estudio de las isotermas de viscosidad y de la electroconductibilidad de las soluciones InSb—GaSb mostró la presencia de puntos singulares (picos) en los límites de las zonas de homogeneidad establecidas con seguridad suficiente. Otro ejemplo que confirma el hecho del surgimiento de las interacciones intermolecular e interatómica (a unas composiciones determinadas en los límites de las zonas homogéneas) está relacionado con la observación de las líneas singulares (dobleces) durante la medición de la microdureza en los cortes con contenido constante de la base de las aleaciones y con correlación variable de las concentraciones de las adiciones de aleaciones en los sistemas: Cu—Ni—Be (doblez se encuentra en el corte Cu—NiBe), Al—Mg—Si (doblez, en el corte Al—$Mg_2Si$) y otros.

Es característico el ejemplo con el sistema Ge—Si. Sus componentes forman una serie continua de soluciones sólidas, sin embargo, la dependencia del ancho de la zona prohibida en función de la concentración en este sistema tiene punto de inflexión y, por consiguiente, consta de dos trazos, y no de uno ya que los carácteres de las transiciones entre zonas en la estructura electrónica de los átomos de

las soluciones sólidas a base de Ge y Si a la izquierda y a la derecha del punto de inflexión, respectivamente, son cualitativamente diferentes. «La violación» del principio de correspondencia tiene lugar debido a la alta sensibilidad estructural de la propiedad estudiada, en el caso dado sensible a la estructura electrónica de los átomos de la solución sólida (zona de fase homogénea).

En vista de que cada vez se consideraban los estados de equilibrio de las aleaciones, resulta completamente evidente la necesidad de la revisión y de la precisión del principio de continuidad y, principalmente, del principio de correspondencia, empleados en el análisis físico-químico. Además, es evidente que el análisis físico-químico contemporáneo es útil para solucionar un número considerablemente mayor de problemas, que los que plantea la termodinámica química y la termodinámica geométrica.

# BIBLIOGRAFIA


### Libros de texto y materiales didácticos de química física

*Guerásimov Ya. I., Dreving V. P., Eremin K. N. y col.* Curso de química física. t. I—II, Moscú, Mir, 1971.

*Daniels F., Alberty R. A.* Phisical Chemistry. 3-d ed. N.Y. [a.o.], Wiley, 1966. 767 p.

*Жуховицкий А. А., Шварцман Л. А.* Физическая химия. М., «Металлургия», 1973. (*Zhujovitski A. A., Shvártsman L. A.* Química física.)

*Киселева Е. В., Каретников Г. С., Кудряшов И. В.* Сборник примеров и задач по физической химии. М., «Высшая школа», 1970. (*Kiseliova E. V., Karétnikov G. S., Kudriashov I. V.* Colección de los ejercicios y problemas de química física.)

*Moelwyn-Hughes E. A.* Physical Chemistry. 2-d. rev. ed. London [a.o.] Pergamon press, 1961.

*Николаев Л. А., Тулупов В. А.* Физическая химия. М., «Высшая школа», 1967. (*Nikoláiev L. A., Tulúpov V. A.* Química física.)

### Libros de texto y materiales didácticos de la termodinámica y termoquímica

*Акопян А. А.* Химическая термодинамика. М., «Высшая школа», 1963. (*Akopian A. A.* Termodinámica química.)

*Владимиров Л. П.* Термодинамические расчеты равновесий металлургиче ских реакций. М., «Металлургия», 1970. (*Vladímirov L. P.* Cálculos termodinámicos de los equilibrios de reacciones metalúrgicas)

*Howerton M. T.* Engineering Thermodynamics. Toronto—N.Y.—London. Van Nostrand Co., 1962, 296 p.

*Dodge B. F.* Chemical engineering thermodynamics. N.Y. and L. McGraw-Hill, 1944. 680 p.

*Карапетьянц М. Х.* Химическая термодинамика. М., «Химия», 1973. (*Karapetiants M. J.* Termodinámica química.)

*Крестовников А. Н., Вигдорович В. Н.* Химическая термодинамика. М., Металлургиздат, 1961, 1962. (*Krestóvnikov A. N., Vigdoróvich V. N.* Termodinámica química.)

*Кричевский И. Р.* Понятия и основы термодинамики. М., «Химия», 1970. (*Krichevski I. R.* Conceptos y fundamentos de la termodinámica.)

*Kubascheswki O., Evans L. L., Alcock C. B.* Metallurgical thermochemistry Oxford [a.o.] Pergamon press, 1967, 495 p.

*Леонов В. Ф.* Термодинамика. М., «Высшая школа», 1968. (*Leónov V. F.* Termodinómica.)

*Mortimer C. T.* Reactions heats and bond strengths Oxford Pergamon press, 1962, 230 p.

*Münster A.* Chemische Thermodynamik. Berlin Acad.—Verlag. 1969.

*Полторак О. М.* Лекции по химической термодинамике. М., «Высшая школа», 1971. (*Poltorak O. M.* Curso de la termodinámica química.).

*Пригожин И., Дефей Р.* Химическая термодинамика. Новосибирск, «Наука», 1966. (*Prigozhin I., Defey R.* Termodinámica química.)

*Путилов К. А.*, Термодинамика. М., «Наука», 1971. (*Putilov K. A.*, Termodinámica)

*Скуратов С. М.*, *Колесов В. П.*, *Воробьёв А. Ф.* Термохимия, ч. I—II. М., изд. МГУ, 1964, 1966. (*Skurátov S. M.*, *Kólesov B. P.*, *Vorobiov A. F.* *Termoquímica*.)

*Fermi E.* Thermodynamics. N.Y.Dower, 1956, 160 p.

*Everett D.* An Introduction to the Study of Chemical Thermodynamics. Bristol, 1959

*Elliott I. F.*, *Geiser M.*, *Ramakrishna V.* Thermochemistry for steelmaking. Vol. 1. Reading (Mass.). London, 1900.

**Materiales de información de la química física, termodinámica y termoquímica**

*Брицке Э. В.*, *Капустинский А. Ф.*, *Веселовский Б. К. и др.* Термические константы неорганических веществ. М., изд. АН СССР, 1949. (*Britske E. V. y col.* Constantes térmicas de las sustancias inorgánicas.)

*Верятин У. Д.*, *Маширов В. П.*, *Рябцев Н. Г. и др.* Термодинамические свойства неорганических веществ. М., Атомиздат, 1965. (*Veriatin U. D. y col.* Propiedades termodinámicas de las sustancias inorgánicas.)

*Войтович Р. Ф.* Тугоплавкие соединения. Термодинамические характеристики. Киев, «Наукова Думка», 1971. (*Voytóvich R. F.* Compuestos de fusión difícil. Características termodinámicas.)

*Вукалович М. П.*, *Кириллин В. А.*, *Ремизов С. А.* и др. Термодинамические свойства газов. М., Машгиз, 1953. (*Vukalóvich M. P. y col.* Propiedades termodinámicas de los gases.)

*Герасимов Я. И.*, *Крестовников А. Н.*, *Шахов А. С.* Химическая термодинамика в цветной металлургии. В 4-х т. М., «Металлургия», 1960—1966. Т. I — 1960; т. II — 1961; т. III — 1963; т. IV — 1966. (*Guerásimov Ya. I.*, *Krestovnikov A. N.*, *Shajov A. S.* Termodinámica química en la metalurgia de los metales no ferrosos.)

*Карапетьянц М. Х.*, *Карапетьянц М. Л.* Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М., «Химия», 1968 (*Karapetiants M. J.*, *Karapetiants M. L.* Constantes termodinámicas principales de las sustancias orgánicas e inorgánicas.)

Термические константы веществ. Справочник в 10 вып., под ред. В. П. Глушко. Вып. 1—4. М., изд. ВИНИТИ АН СССР, 1965—1970. (Constantes térmicas de las sustancias. Material de información bajo de la red. Glushko V. P.)

Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник в 2-х т., под ред. В. П. Глушко. Изд. 22-е. т. I—II. М., изд. АН СССР, 1962. (Propiedades termodinámicas de las sustancias individuales. Material de información en 2 tomos, bajo la red. de Glushco V. P.)

Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник под ред. А. П. Зефирова. М., Атомиздат, 1965. (Propiedades termodinámicas de las sustancias inorgánicas. Material de información bajo la red. de Zefírov A. P.)

Wicks C. E., Block F. E. Thermodynamic properties of 65 elements-their oxides, halides, carbides and nitrides. Wash. Gov. print off. 1963, 146 pp.

Физико-химические свойства окислов. Справочник, под ред. Г. В. Самсонова. М., «Металлургия», 1969. (Propiedades físico-químicas de los óxidos. Material de información bajo la red. de Samsónov G. V.)

Физико-химические свойства элементов. Справочник под ред. Г. В. Самсонова. Киев, «Наукова Думка», 1965. (Propiedades físico-químicas de los elementos. Material de información bajo la red. de Samsónov G. V.)

*R. Fichter*. Die Thermodynamischen Eingenschften der Metall—chloride. Berlin, 1953.

Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie. Leipzig—Berlin, 1924.

Handbook of chemistry and physics. Cleveland, Ohio, 1955—1966.

*Kelley K. K.* Bull. United States Bureau of Mines. Washington, 1934—1961

*Kubaschewski O., Evans E.* Metallurgical thermochemistry. Lnd., 1951; 2-d ed., 1955; 3-d ed., 1958.

*Kubaschewski O., Evans W. U., Alcock C.* Metallurgical thermochemistry, 4-d ed., Oxford, 1967.

Landolt—Bornstein. Physikalisch—chemische Tabellen. 5 Aufl., Bd. I—II. Berlin 1923; Erganzugsbade: I, 1927; 5 (2 Teile), 1931; II (3 Teile), 1935—1936.

*Lange W.* Die thermodynamischen Eigenschaften der Metalloxyde. Berlin, 1949.

*Mellor J. W.* Comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry. Lnd.—N.Y.—Toronto—Lnd., 1952, v. I—XVI.

*Reid R. C., Sherwood T. K.* The properties of gases and liquids their estimation and correlation. N.Y.—Toronto—Lnd., 1958.

*Rossini F. D., Wagman D. D., Evans W. H.* a.o. Selected values of chemical thermodinamic properties (Circular of the National Bureau of Standardes 500). Washington, 1952.

*Wagman D. D., Evans W. Y., Parker V. B.* Selected values of chemical thermodinamic properties. Washington, 1965—1969.

Materiales didácticos acerca de la teoría de soluciones

*Wagner G.* Thermodynamics of alloys. Cambridge Addison—Wesley press. 1952

*Darken L. S., Gurry R. W.* Phisical Chemistry of metals. N.Y. a.o. McGrow—Hill, 1953. 535 pp.

*Кириллин В. А., Шейндлин А. Е.* Термодинамика растворов. М., Госэнергоиздат, 1956. (*Kirilin V. A., Sheindlin A. E.* Termodinámica de las soluciones.)

*Lamsden Y.* Thermodynamics of alloys. London, 1952.

*Свелин Р. А.* Термодинамика твердого состояния. М., «Металлургия», 1968. (*Svelin R. A.* Termodinámica del estado sálido.)

*Шахпаронов М. И.* Введение в теорию растворов. М., Гостехтеориздат, 1956. (*Shajparónov M. Y.* Introducción en la teoría de las soluciones.)

*Аносов В. Я.* Краткое введение в физико-химический анализ. М., изд-во АН СССР, 1959. (*Anósov V. Y.* Breve introducción en el análisis físico—químico.)

**Materiales didácticos acerca de los equilibrios entre fases**

*Аносов В. Ф., Погодин С. А.* Основные начала физико-химического анализа. М., изд-во АН СССР, 1947. (*Anósov V. Y.* Principios fundamentales del análisis físico-químico.)

*Воловик Б. Е., Захаров М. В.* Тройные и четверные системы. М., Металлургиздат, 1948. (*Volovik B. E., Zajárov M. V.* Sistemas de tres y cuatro componentes.)

*Древинг В. П., Калашников Я. А.* Правило фаз. М., изд-во МГУ, 1964. (*Dreving V. P., Kaláshnikov Y. A.* La regla de las fases.)

*Захаров А. М.* Диаграммы состояний двойных и тройных систем. М., «Металлургия», 1966. (*Zajárov A. M.* Diagramas de estado de los sistemas binarios y ternarios.)

*Захаров А. М.* Диаграммы состояний четверных систем. М., «Металлургия», 1966. (*Zajárov A. M.* Diagramas de estado de los sistemas de cuatro componentes.)

*Курнаков Н. С.* Введение в физико-химический анализ. М.—Л., изд. АН СССР, 1947. (*Kurnakov N. S.* Introducción en el análisis físico-químico.)

*Палатник Л. С., Ландау А. И.* Фазовые равновесия в многокомпонентных системах. Харьков, изд. ХГУ, 1961. (*Palatnik L. S., Landau A. U.* Equilibrios entre fases en los sistemas multicomponentes.)

*Перельман Ф. М.* Изображение химических систем с любым числом компонентов. М., «Наука», 1965. (*Perelman F. M.* Representación de los sistemas químicos con todo número de componentes.)

*Петров Д. А.* Тройные системы. М., изд-во АН СССР, 1953. (*Petrov D. A.* Sistemas ternarios.)

*Ubbelohode A. R.* Melting and crystal structure, Oxford, Clarendon press. 1965, 325 p.

*Chalmers B.* Principles of solidification. N.Y. [a.o.] 1964, Wiley, 319 p.

*Addison W. E.* The allotropy of the elements. London, Oddbourne press, 1964, 132 p.

*Hume-Rothery W., Christian J. W. Piarson W. B.* Metallic Sistem's Equilibrium Diagram The Inst. of Physics. London. 1953

## Materiales de información acerca de las soluciones y equilibrios entre fases

*Вол Е. А.* Строение и свойства двойных металлических систем, т. I—2. М., Физматгиз, 1959—1962. (*Vol E. A.* Estructura y propiedades de las sistemas binarios de metales.)

Диаграммы состояния металлических систем. В 15-и вып. М., изд-во ВИНИТИ АН СССР, 1956—1972. Вып. I—1956; вып. II—1959; вып. III—1960; вып. IV—1961; вып. V—1962; вып. VI—1962; вып. VII—1963; вып. VIII—1963; вып. IX—1966; вып. X—1966; вып. XI—1968; вып. XII—1969; вып. XIII—1970; вып. XIV—1971; вып. XV—1972. (Diagramas de estado de los sistemas de metales)

Диаграммы состояния неметаллических систем. Окислы металлических элементов и кремния. В 8-и вып. М., издание ВИНИТИ АН СССР, 1965—1972. Вып. I—1965; вып. II—1966; вып. III—1967; вып. IV—1968; вып. V—1969; вып. VI—1970; вып. VII—1971; вып. VIII—1972. (Diagramas de estado de los sistemas no metálicos.)

*Kaufman L., Bornstein H.*, Computer calculation of phase diagrams. N.Y.—L., Acad. press. 1970. 334 p.

*Коган В. Б., Фридман В. М.* Справочник по равновесию между жидкостью и паром в бинарных и многокомпонентных системах. М., Госхимиздат, 1957. (*Kogan V. B., Fridman V. M.* Material de información acerca del equilibrio entre líquido y vapor en los sistemas binarios y multicomponentes.)

*Несмеянов Ан. Н.* Давление пара химических элементов. М., изд-во АН СССР, 1961. (*Nesmeiánov A. N.* Presión de vapor de los elementos químicos.)

Справочник плавкости солевых систем, ч. I. М., изд-во АН СССР, 1961. (Material de informacián de los sistemas de sales.)

*Hansen M.* Constitution of binary alloys. 2-d. ed. prep. with the coop. of *K. Anderko* .N.Y. [a.o.] McGraw-Hill, 1958.

*Elliott R. P.* Constitution y binary alloys. N.Y. [a.o.] McGraw-Hill. 1965. 877 p.

*Haughton J. H., Prince A.* Constitutional diagrams of alloy a bibliography. Lnd., 1956.

*Kubaschewski O., Cattrell A. A.* Termochemical data of alloys. Lnd., N.Y., 1956.

*Shunk F. A.* Constitution of binary alloys. McGraw-Hill. Lnd.—N.Y.; 1969.

*Smithells C. J.* Metals reference book. Lnd., 1949. 2-d., Lnd., v. I, 1955. v. 2, 1957, 3-d ed., Lnd. v. 1-2. 1962. 4-ed., Lnd., v. 1—3, 1967.

A nuestros lectores:

«Mir» edita libros soviéticos traducidos al español, inglés, francés, árabe y otros idiomas extranjeros. Entre ellos figuran las mejores obras de las distintas ramas de la ciencia y la técnica: manuales para los centros de enseñanza superior y escuelas tecnológicas; literatura sobre ciencias naturales y médicas. También se incluyen monografías, libros de divulgación científica y ciencia ficción. Dirijan sus opiniones a la Editorial «Mir», 1 Rizhski per., 2, 129820, Moscú, I-110, GSP, URSS.